

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JUIN 1895,

PRÉSIDENCE DE M. MAREY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'extinction graduelle de la houle de mer aux grandes distances de son lieu de production : formation des équations du problème*; par M. J. BOUSSINESQ.

« I. Une houle cylindrique *simple*, propagée au sein d'une eau de profondeur constante, est parfaitement périodique dans l'espace comme dans le temps, c'est-à-dire de vague en vague à un moment donné quelconque, tant qu'on peut négliger les frottements du liquide. Mais, dès qu'il y a lieu d'en tenir compte, cette périodicité ne subsiste rigoureusement que par rapport au temps, comme elle est supposée le faire dans la cause même du phénomène. Elle devient seulement approximative par rapport à l'espace : car la houle offre alors à chaque instant une hauteur graduellement décroissante de vague en vague, à mesure qu'on s'éloigne de son lieu de production; et il n'y a plus, à la surface libre, que les ordonnées nulles

(séparatives des convexités d'avec les creux) qui se propagent sans variation. Toutefois, les frottements étant très faibles dans les mouvements bien continus, comme sont ceux d'une eau houleuse à vagues trop peu aiguës pour déferler, c'est-à-dire d'une hauteur totale $2H$ assez petite par rapport à leur longueur $2L$, le décroissement est insensible d'une vague à l'autre; et les lois du mouvement dans chaque région d'étendue modérée restent à fort peu près celles d'une houle idéale de même période $2T$, qui progresserait dans une eau parfaitement fluide. D'ailleurs, la vitesse ω de propagation est indépendante de la hauteur $2H$ des ondes, en sorte que leur demi-longueur $L = \omega T$ n'en dépend pas plus que la demi-période T ; et le seul paramètre à évaluer pour chaque région, car seul il reste indéterminé dans les formules (de cette houle idéale) exprimant à très peu près les circonstances que le phénomène y présente, est justement la demi-hauteur H ⁽¹⁾.

» Une équation unique, si on peut la former simplement avec mise en compte approchée des frottements effectifs, suffira donc pour obtenir les variations de H en fonction d'une abscisse horizontale x comptée à partir du lieu de production de la houle. C'est le principe des forces vives qui nous permettra de la poser.

» Pour simplifier, bornons-nous à la houle de haute mer, où le mouvement s'évanouit aux grandes profondeurs z , et où, par suite, nulle paroi ne vient, en annulant ou en réduisant beaucoup la vitesse à son contact, produire dans son voisinage d'énormes glissements relatifs de couches sur couches, entraînant par suite des frottements d'une grandeur exceptionnelle, dont les travaux négatifs auraient un rôle hors de proportion avec l'imperceptible volume total de ces couches ⁽²⁾. Alors, en dehors de la région des ébranlements, il n'y a d'anomalies locales, c'est-à-dire de pertur-

⁽¹⁾ Liée à la constante C de la formule (15) de ma précédente Note par la relation $C = \omega H$. Je profite de l'occasion pour signaler dans cette Note, à la page 1311, lignes 12 et 13, deux fautes d'impression, assez transparentes d'ailleurs : il faut y lire $x - \omega t$ au lieu de $x = \omega t$, et $\Delta_2 \varphi = 0$ au lieu de $\Delta_2 \varphi - 0$.

⁽²⁾ On peut voir dans un Mémoire du Volume de 1878 du *Journal de Liouville*, p. 347 à 366, comment s'évalueraient, en fonction du mouvement plus simple du liquide à quelque distance de la paroi, ces frottements exceptionnels, ainsi que leurs travaux et leur influence extinctrice. Pour les gaz, où des variations de température corrélatives au mouvement viennent compliquer encore les phénomènes, j'ai traité ces mêmes questions, en juillet 1891, dans un Mémoire du *Journal de Physique théorique et appliquée* (2^e Série, t. X), et, le 3 juillet 1893, dans les *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 12.

bations ou d'écarts sensibles d'avec les lois de Gerstner, qu'à la surface libre, sur une très faible épaisseur. Car l'absence à peu près complète de frottement extérieur, de la part de l'atmosphère, a pour conséquence, d'après les formules de Navier, dès que le coefficient ϵ des frottements intérieurs n'est plus supposé nul, l'égalité à zéro de la vitesse relative de glissement des couches liquides les plus superficielles, et, par suite, une altération de ces vitesses relatives de glissement de couches sur couches, aux environs de la surface, mais sans changement perceptible des vitesses mêmes, vu la faible épaisseur où leur dérivée suivant le sens vertical est ainsi modifiée.

» Il n'y a évidemment pas là d'élévation dans l'ordre de grandeur de ces vitesses de glissement, ou des frottements corrélatifs, ni, par suite, introduction d'un travail résistant comparable, *sous volume insensible*, à celui des frottements non moindres mis en jeu dans toute la masse sous-jacente ébranlée; et l'on peut évaluer à très peu près l'énergie absorbée par les résistances passives comme si les lois de Gerstner, reconnues générales dans mon précédent Mémoire pour un liquide parfait et pesant de profondeur suffisante (¹), s'appliquaient jusqu'à la surface libre.

» Le but du présent travail est donc d'abord de déterminer, pour le cas particulièrement intéressant d'une houle de haute mer, les variations de la demi-hauteur H des vagues avec leur distance x à la région où elles naissent par l'effet soit de coups de vent, soit d'impulsions périodiques quelconques. Je montrerai ensuite comment l'agitation confuse due à un mélange de houles de diverses longueurs, produites en un même lieu, se simplifie dans les régions assez éloignées de ce lieu, surtout quand elle est exactement ou approximativement périodique, par le fait de la *longévité* ou grande persistance de la plus longue des houles données, comparativement aux autres, et de l'extinction relativement très rapide de toutes celles-ci.

» II. Formons les équations du mouvement, en adoptant comme dans mon précédent travail, pour axe des y , une normale aux plans verticaux des orbites, pour axe horizontal des x le profil, dans un de ces plans, de la surface libre à l'état de repos, enfin, pour axe des z , une verticale dirigée vers le bas.

» Nous pourrions évidemment, dans le calcul du *petit* travail des frottements fluides, admettre pour les vitesses u , w celles que donneront en chaque endroit les lois de Gerstner, ou le potentiel ϕ correspondant, et

(¹) Voir le précédent *Compte rendu*, p. 1310.

même, sauf erreur négligeable, substituer dans ce dernier, aux coordonnées moyennes des molécules, leurs coordonnées *vraies* à chaque époque, peu différentes. Par suite, rien n'empêchera d'adopter celles-ci, c'est-à-dire les *coordonnées actuelles*, pour variables indépendantes.

» Alors, quand on restituera les frottements, les équations indéfinies du phénomène, formées même pour le cas d'une agitation quelconque du liquide, seront celles de Navier. Je les écrirai ainsi :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} & \rho(u', v', w' - g) \\ &= -\frac{dp}{d(x, y, z)} + \frac{d(\mathfrak{T}_x, \mathfrak{E}_z, \mathfrak{E}_y)}{dx} + \frac{d(\mathfrak{E}_z, \mathfrak{T}_y, \mathfrak{E}_x)}{dy} + \frac{d(\mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_x, \mathfrak{T}_z)}{dz}, \\ & \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0, \end{aligned} \right.$$

ρ désignant la densité, u', v', w' les trois composantes de l'accélération au point (x, y, z) , p la *pression moyenne* au même point, enfin, $-p + \mathfrak{T}_x$, $-p + \mathfrak{T}_y$, $-p + \mathfrak{T}_z$, \mathfrak{E}_x , \mathfrak{E}_y , \mathfrak{E}_z les six composantes principales de pression en (x, y, z) , composantes où les \mathfrak{T} , \mathfrak{E} , proportionnels au petit coefficient constant ε des frottements intérieurs et à certaines vitesses de dilatation et de glissement des files de molécules, auront les formules respectives

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} & (\mathfrak{T}_x, \mathfrak{T}_y, \mathfrak{T}_z) = 2\varepsilon \left(\frac{du}{dx}, \frac{dv}{dy}, \frac{dw}{dz} \right), \\ & (\mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_z) = \varepsilon \left(\frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy}, \frac{dw}{dx} + \frac{du}{dz}, \frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx} \right). \end{aligned} \right.$$

» A la surface libre, qui fait de petits angles avec les axes des x et des y , la pression extérieure est nulle (abstraction faite de celle de l'atmosphère supposée uniforme). Or, si l'on prend ses composantes suivant trois directions rectangulaires presque identiques à celles des x, y, z , mais deux tangentes à la surface et la troisième exactement normale, on reconnaît aisément qu'elles sont exprimées à très peu près par $-\mathfrak{E}_y$, $-\mathfrak{E}_x$, $p - \mathfrak{T}_z$; on y aura donc $-\mathfrak{E}_y = 0$, $-\mathfrak{E}_x = 0$, $p - \mathfrak{T}_z = 0$. De plus, la vitesse *ascendante* $-w$ du fluide s'y confondra avec la vitesse h' d'accroissement de la hauteur h de la surface libre au-dessus de son niveau d'équilibre $z = 0$, obtenue en suivant une même molécule, et qui est $\frac{dh}{dt} + u \frac{dh}{dx} + w \frac{dh}{dz}$, peu différente d'ailleurs de la simple dérivée partielle de h en t . Au fond, c'est-à-dire pour $z = \infty$, on aura $(u, v, w) = 0$.

» III. Sous cette forme, les équations du problème ont l'inconvénient de contenir deux termes indépendants du mouvement et beaucoup plus

grands que les autres, savoir $-\rho g$ et la dérivée de $-p$ en z , qui ne s'évanouissent pas avec u, v, w . Or, cette circonstance pourrait nécessiter des discussions délicates quand, pour former l'équation des forces vives, nous multiplierions respectivement les quatre équations (1) par

$$(u, v, w, p) dx dy dz dt$$

et intégrerions leur somme dans un volume fini de fluide; car il viendrait des produits du premier ordre de petitesse en u, v, w , à côté d'autres du second, et les uns devraient, par suite, être évalués à un degré d'approximation plus élevé que les autres. On élude très simplement cette difficulté en introduisant, au lieu de la pression p , sa *petite* partie *non hydrostatique* $P = p - \rho g z$ (qui est de l'ordre de $-\rho g \zeta$), c'est-à-dire en posant $p = \rho g z + P$. Il vient ainsi, au lieu des équations indéfinies (1) et des conditions ci-dessus à la surface libre ou au fond, les relations suivantes, où tous les termes sont du même ordre de petitesse en u, v, w :

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \rho(u', v', w') \\ &= -\frac{dP}{d(x, y, z)} + \frac{d(\mathfrak{K}_x, \mathfrak{C}_z, \mathfrak{C}_y)}{dx} + \frac{d(\mathfrak{C}_z, \mathfrak{K}_y, \mathfrak{C}_x)}{dy} + \frac{d(\mathfrak{C}_y, \mathfrak{C}_x, \mathfrak{K}_z)}{dz}, \\ &\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0; \end{aligned} \right.$$

$$(4) \quad (\text{Pour } z = -h) \quad -\mathfrak{C}_y = 0, \quad -\mathfrak{C}_x = 0, \quad P - \mathfrak{K}_z = \rho gh, \quad w = -h';$$

$$(5) \quad (\text{Pour } z = \infty) \quad u = 0, \quad v = 0, \quad w = 0.$$

» Ce seraient les équations de mouvement d'un liquide *sans pesanteur* où la pression moyenne se réduirait à P , mais dont la surface libre supporterait du dehors la pression normale *variable* ρgh , ayant, dans l'instant dt et par unité d'aire, un travail égal au produit de ρgh par l'abaissement correspondant de la surface suivant le sens qui lui est normal. Or, ce travail revient, si on le rapporte à l'unité d'aire de la *projection horizontale* de la même surface, au produit de ρgh par l'abaissement $-\frac{dh}{dt} dt$ de celle-ci dans le sens vertical. Il est alors, pour chaque élément $d\sigma$ du plan des xy , à coordonnées fixes données (x, y) , $-d\sigma \rho gh dh = -d(\frac{1}{2} \rho gh^2 d\sigma)$, c'est-à-dire qu'il égale la diminution, durant l'instant dt , de l'expression $\frac{1}{2} \rho gh^2 d\sigma$. En d'autres termes, l'énergie potentielle de *pesanteur* se trouve fictivement remplacée par une énergie *superficielle* de ressort, égale à $\frac{1}{2} \rho g \int h^2 d\sigma$ pour toute étendue finie $\int d\sigma = \iint dx dy$ de la surface libre, considérée en projection horizontale.

» IV. Cela posé, la formule des forces vives s'obtient, à la manière ordinaire, en ajoutant les équations (3) respectivement multipliées par $(u, v, w, P) dx dy dz dt$, puis en intégrant par parties les termes où figurent des pressions $\mathfrak{T}, \mathfrak{C}$ et directement les autres, dans tout un volume fluide ω donné. Choisissons, pour ce volume, celui que limite extérieurement à l'époque t le cylindre, à génératrices verticales, interceptant dans le plan des xy une section droite quelconque fixe σ ; et, vu les formules (2), (4) et (5), il viendra, en appelant M la masse de chaque particule de ce volume fluide, Σ un signe de sommation étendu à toutes celles qui le composent suivies un instant dans leur mouvement, enfin dT_e le travail total, durant cet instant dt , des pressions exercées sur lui par le fluide ambiant,

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} d \left(\Sigma M \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} + \int_{\sigma} \frac{\rho g h^2}{2} d\sigma \right) \\ = dT_e - \frac{dt}{\varepsilon} \int_{\omega} \left(\frac{\mathfrak{T}_x^2 + \mathfrak{T}_y^2 + \mathfrak{T}_z^2}{2} + \mathfrak{C}_x^2 + \mathfrak{C}_y^2 + \mathfrak{C}_z^2 \right) d\omega. \end{aligned} \right.$$

» On reconnaît dans le premier membre l'accroissement, durant l'instant dt , de l'énergie totale du volume liquide, formée de son énergie actuelle ou demi-force vive et de son énergie potentielle de pesanteur; et l'on voit que le dernier terme du second membre, très petit de l'ordre de ε après remplacement des $\mathfrak{T}, \mathfrak{C}$ par leurs expressions (2), est la part de cette énergie qu'absorbent durant le même instant dt les frottements intérieurs. »

CHIMIE. — *Nouvelles études sur la fluorescence de l'argon et sur sa combinaison avec les éléments de la benzine*; par M. BERTHELOT.

« J'ai cru utile d'étudier d'une façon plus approfondie les conditions de la combinaison avec la benzine sous l'influence de l'effluve électrique, et celles de la fluorescence spéciale qui l'accompagne.

» M. Deslandres, dont l'Académie connaît la compétence spéciale dans les questions de spectroscopie, a eu l'obligeance de me prêter son concours pour ces nouvelles déterminations, exécutées au moyen de dispersions plus fortes et définies par des photographies rigoureuses. C'est un devoir pour moi de lui adresser ici mes remerciements pour cette longue et pénible étude.

» Rappelons que la combinaison de l'argon avec les éléments de la benzine, sous l'influence de l'effluve, s'effectue lentement; d'après la recherche présente, elle s'accomplit avec le concours du mercure, qui y intervient sous forme de composé volatil. L'emploi de décharges à haute fréquence ne paraît pas modifier les caractères généraux de la réaction.

» Au début, on n'aperçoit rien à la lumière diffuse, et c'est seulement dans l'obscurité de la chambre noire que l'on voit une faible lueur violacée, semblable, par l'intensité, à celle que l'effluve développe, en général, dans les systèmes gazeux. Au bout d'une heure, dans la chambre noire, on voit apparaître une lueur verte, qui occupe le milieu de l'intervalle entre les spires de la bande de platine enroulée autour du tube à effluve; le spectre lumineux présente deux raies jaunes 579 et 577 (en longueur d'onde), une raie verte 546 et une bande verte $\lambda 516,5$. Ces diverses raies seront définies tout à l'heure.

» Le spectre photographique, pris en ce moment, à l'aide d'une pose d'une heure, a montré les bandes principales de l'azote, ainsi qu'une raie bleue 436, une raie violette 405 et une raie ultra-violette 354; ces dernières étant plus faibles que les bandes de l'azote.

» Pendant les heures suivantes, la lueur verte augmente sans cesse, les raies jaunes et la raie 546 croissent et la bande 516,5 diminue. Au bout de huit heures, les bandes de l'azote ont à peu près disparu dans les photographies; sans doute parce que l'azote correspondant a été absorbé par la benzine.

» Sept heures nouvelles d'effluve amènent la fluorescence à une brillante lumière émeraude, visible en plein jour; l'intensité de ce phénomène, ainsi que j'ai eu occasion de le dire, n'est comparable avec la fluorescence développée par l'effluve dans aucun gaz connu. Les raies jaunes et vertes peuvent être vues et définies au spectroscope en plein jour.

» Les photographies ont accusé les raies 579, 577 et 546; 436, 405, 354, 313 et 312 (ultra-violet). On y aperçoit en outre deux raies violettes, 420 et 416, à peine visibles, et les raies 385 et 358.

» Le spectre observé au bout de quinze heures s'est maintenu pendant les trente heures consécutives.

» Quoique l'on ait recours ici à la Photographie pour l'enregistrement de ces phénomènes, on doit se garder de confondre de tels effets, observables en plein jour et sous la pression normale, avec les lueurs développées par l'effluve dans les gaz très raréfiés, tels qu'on les observe d'ordinaire au spectroscope.

» Voici maintenant la signification de ces raies :

» La raie 579 est précisément l'une des raies visibles en plein jour et sous la pression normale, que j'avais signalée dans ce Recueil (t. CXX, p. 800) en indiquant le dédoublement probable. On doit en rapprocher les raies 580,1 et 577,1 signalées dans le spectre de l'argon raréfié par M. Crookes (24 janvier 1895). La raie 546 est également signalée (547) dans ma Note précédente et répond à une forte raie 545,6 attribuée au spectre de l'argon raréfié par M. Crookes. M. Deslandres a reconnu ces mêmes raies dans le spectre d'un échantillon d'argon raréfié, qu'il avait préparé au moyen du lithium. J'ai vérifié, par juxtaposition, la coïncidence de la dernière raie de l'argon raréfié avec celle de mon tube à effluve. J'ai signalé aussi la raie 436, retrouvée dans la photographie et très voisine de 434,5 de l'argon raréfié de Crookes. Les raies 420 et 416 coïncident avec les très fortes raies 420,1-419,8 et 415,96 de l'argon raréfié de Crookes. La raie 405 peut être identifiée avec la raie 404,4 de Crookes (argon) : j'en ai vérifié la coïncidence. La raie 385 coïncide avec une forte raie 385,15 de Crookes (argon). La raie 354, avec un groupe de 354,7-353,4 de fortes raies de l'argon raréfié de Crookes. La raie 358, avec un groupe de fortes raies 358,7-357,5 de Crookes (argon).

» λ 516,5 est une bande des carbures d'hydrogène raréfiés; 313 et 312 sont des raies de la vapeur du mercure raréfié.

» Aucune de ces raies, ainsi que j'en avais fait précédemment la remarque, ne coïncide ni avec la raie de l'hélium (587,5), ni avec la raie principale de l'aurore boréale (557), quoique cette dernière soit bien voisine d'une forte raie de l'argon (555,7). Si la fluorescence actuelle n'est pas la même que celle de l'aurore boréale, cependant son développement et le rapprochement des raies qui précèdent établissent une relation probable entre ce météore et l'existence de l'argon dans l'atmosphère.

» Ici se présente une circonstance extrêmement importante. Déjà, en examinant le Tableau des raies de l'argon raréfié, données par M. Crookes, on reconnaît que certaines de ces raies coïncident avec certaines raies de la vapeur du mercure raréfiée. La même coïncidence se retrouve pour les plus belles raies visibles en plein jour, sous la pression normale, dans la fluorescence développée pendant la réaction de la benzine sur l'argon. Telles sont, d'après M. Deslandres, les raies jaunes 579 et 577; telle est la raie verte si caractéristique 546; telles sont la raie bleue 436, la raie violette 405, la raie ultra-violette 354. Au contraire, les raies 420, 416, 385, 358 n'appartiennent qu'à l'argon; les raies 313 et 312, au mercure.

» M. Deslandres attribue la présence des raies communes à la présence de la vapeur de mercure, soit dans l'argon raréfié, soit dans la lumière fluorescente obtenue avec la benzine sous la pression normale.

» Cependant, comme aucun gaz connu ne fournit ni cette fluorescence, ni ces raies sous la pression normale, en opérant sur le mercure, il n'est pas possible d'en expliquer la formation par la seule présence de cette vapeur. Autrement, on ne comprendrait pas qu'elles ne prissent pas également naissance avec l'argon pur, en présence du mercure sous la pression normale, et qu'elles ne se produisissent pas dès les premiers instants d'effluve, ni avec l'argon saturé de benzine, ou de sulfure de carbone, sur le mercure, ni avec l'azote, dans les mêmes conditions, où il se combine avec la benzine et le sulfure de carbone. Au contraire, elles se développent, avec l'argon saturé de benzine, seulement au bout de plusieurs heures, et par suite de la transformation progressive de la benzine en une série de composés de plus en plus condensés. C'est l'un de ces composés qui, à partir du moment de sa formation, commence à s'unir à la fois avec l'argon et le mercure, associés peut-être en raison de leur caractère commun de molécules monoatomiques. La fluorescence débute, lorsqu'il existe encore une dose notable de benzine liquide dans les tubes; elle est accompagnée dès lors par une diminution du volume gazeux. Cette fluorescence persiste pendant un temps très long, même après qu'il n'y a plus de benzine apparente; enfin la fluorescence cesse de se manifester en plein jour, par suite de l'action très prolongée de l'effluve, qui fait disparaître à la fin la teinte verte, et ramène ce système gazeux à une lueur analogue à celle des gaz ordinaires : ce qui arrive sans doute par suite de la destruction totale des dernières traces de benzine (ou des produits de condensation intermédiaires), qui maintenaient l'équilibre de dissociation du système.

» Une fois la fluorescence verte bien établie, les composés qui la développent sont stables par eux-mêmes; car il suffit, même après douze heures de repos, sans avoir dérangé les appareils, de faire agir de nouveau l'effluve, pour que la fluorescence se rétablisse avec tout son éclat, en moins d'une minute. Elle s'éteint d'ailleurs aussitôt, dès que l'on suspend l'action électrique.

» Mais si l'on sépare le gaz de la matière condensée, le phénomène ne peut plus être reproduit immédiatement, ni sur l'un ni sur l'autre. Le gaz seul, soumis à l'action de l'effluve, acquiert presque aussitôt une fluorescence violacée spéciale, visible dans l'obscurité, et qui a coutume de précéder le développement de la belle fluorescence verte. Cependant

celle-ci ne se reproduit pas alors ce qui paraît indiquer que la matière condensée renfermait l'un des produits nécessaires à l'équilibre. Si d'autre part, on réintroduit de l'argon neuf dans le tube renfermant la matière condensée (exempte de benzine visible), la fluorescence verte ne se reproduit pas non plus dans l'ensemble; mais, au bout de quelque temps, on voit apparaître au voisinage de la surface du mercure, là où la pluie de feu est la plus intense, une teinte verte localisée, qui offre les raies spécifiques, quoique d'une façon peu distincte. Leur apparition est due sans doute à l'existence (ou à la régénération) d'une trace de benzine, plus ou moins modifiée. En effet, si l'on ajoute alors quelques gouttes de benzine liquide dans le tube qui renferme la matière condensée et l'argon neuf sur le mercure, il suffit d'une demi-heure d'effluve pour que la teinte verte reparaisse avec tout son éclat. Mais s'il y a un excès de benzine, le phénomène exige plusieurs heures pour reparaitre.

» Ces diverses observations, jointes au caractère limité de l'absorption de l'argon, accusent l'existence d'un équilibre complexe, où interviennent à la fois l'argon, le mercure et les éléments de la benzine, ou plutôt un composé condensé qui en dérive. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les lactones ou olides campholéniques;*

par MM. **BERTHELOT** et **RIVALS**.

« Nous avons communiqué à l'Académie il y a quelque temps (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 1086) les résultats de nos expériences sur la chaleur de formation et les relations thermochimiques de divers alcools, aldéhydes et acides, et particulièrement sur les dérivés de la série camphénique, tels que les acides campholique et camphiques ou campholéniques. L'obligeance de M. Béhal nous permet d'ajouter à cette étude celle de nouveaux corps, fort importants par leurs relations avec les acides campholéniques, avec lesquels ils sont isomériques. Ce sont les lactones ou olides, $C^{10}H^{18}O^2$, anhydrides qui peuvent être dérivés d'un acide oxycampholique, $C^{10}H^{18}O^3$, mais avec un caractère spécial, commun à toute une catégorie de composés analogues, dont les anhydrides sont beaucoup plus stables que les acides normaux; ces derniers se deshydratant fort aisément, et même parfois spontanément.

» Nous avons examiné le composé inactif et le composé dextrogyre.

» 1. Le lactone inactif fond à 30° ; mais les manipulations nécessaires

pour le peser et l'introduire dans la bombe calorimétrique l'amènent à un état gélatineux, demi-fondu, et mal défini physiquement, parce que nous avons dû le fondre au préalable et que sa solidification n'est pas complète, même après un temps assez long. M. Béhal ayant purifié et analysé lui-même le produit à notre intention, nous n'avons pas cru utile de répéter son analyse.

» La chaleur de combustion pour une molécule (168^{gr}) a été trouvée

A pression constante +1351^{Cal},2

D'où résulte la chaleur de formation par les éléments : + 143^{Cal},8.

» 2. Le lactone dextrogyre a fourni :

Chaleur de combustion à pression constante..... +1354,1

Chaleur de formation par les éléments..... + 140,9

» Entre ces deux isomères, la différence ne surpasse pas les erreurs d'expérience : il n'y a donc pas lieu d'insister.

» Comparons-les aux acides campholéniques.

L'acide cristallisé a pour chaleur de formation +129,1

» liquide » » +131,7

» Il en résulte que les lactones ont des chaleurs de formation notablement plus fortes que celles des acides isomères; l'écart mesuré entre l'acide liquide et le lactone inactif, par exemple, étant 143,8 — 131,7 = + 12,1.

» La chaleur de formation du lactone est donc notablement supérieure à celle de l'acide isomère. Une relation opposée existerait, d'après un calcul probable, entre l'acide acrylique et le lactide isomère. Mais pour établir ces comparaisons sur une base solide, il faudrait posséder des données plus multipliées et notamment connaître l'hydrate du lactone campholénique, c'est-à-dire l'acide instable $C^{10}H^{18}O^3$, ainsi que ses chaleurs de formation et la chaleur de formation de ses sels.

» Le problème que soulève cet ordre d'anhydrides est d'autant plus intéressant qu'il comprend la formation d'anhydrides d'ordre minéral fort importants, tels que les acides carbonique CO^2 , sulfureux SO^2 , arsénieux As^2O^3 , de préférence à leurs hydrates typiques, inconnus ou instables, CH^2O^3 , SH^2O^3 , $As^2H^2O^4$, et même les rapports existant entre les acides monobasiques RO^3H et les acides tribasiques RO^4H^3 , dont les premiers représentent des anhydrides. Le mécanisme qui détermine la formation des uns et des autres se rattache à la Thermochimie, et l'étude des types multiples de la Chimie organique paraît appelée à les éclaircir. Il y a là tout un ordre de recherches à poursuivre. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les chaleurs de dissolution et de neutralisation des acides campholéniques*; par M. BERTHELOT.

« J'ai mesuré la chaleur de neutralisation des acides campholéniques, en opérant sur les acides purs et sur les acides dissous dans l'eau. Leur solubilité est si faible que les nombres qui suivent ne doivent être regardés que comme approximatifs, parce qu'ils reposent sur des différences thermométriques très petites. J'ai opéré vers 22°.

» 1. *Acide campholénique liquide*. — 1^{lit} renfermait 0^{gr},94; soit 180^{li} environ pour 1 équivalent :

La liqueur + $\frac{1}{2}$ NaOH étendue a fourni..... + 6^{Cal},5
 » + NaOH étendue a fourni..... + 13^{Cal},2

» Un excès de NaOH est sans effet.

» Ce sont les caractères d'un acide monobasique normal.

» L'acide pur, pris sous le poids de 5^{gr}, a été dissous dans une dissolution étendue de soude employée en excès; ce qui a dégagé + 13^{Cal},4. L'écart entre ce nombre et 13^{Cal},2 est trop minime, eu égard aux conditions expérimentales, pour en conclure autre chose; si ce n'est que la chaleur de dissolution de cet acide dans l'eau est faible.

» 2. *Acide campholénique solide*. — 1^{lit} renfermait 0^{gr},73; soit 230^{lit} environ pour 1 équivalent.

La chaleur de neutralisation a été trouvée..... + 13^{Cal},2

» Ce chiffre était la moitié pour $\frac{1}{2}$ NaOH; il n'a pas été accru par un excès d'alcali; phénomènes qui caractérisent un acide monobasique normal.

» 5^{gr} de l'acide cristallisé, dissous dans NaOH étendue, ont dégagé pour une molécule + 10^{Cal},0; d'où résulte la chaleur de dissolution moléculaire : — 3^{Cal},2.

» 3. *Acide campholique*. — 1^{lit} renfermait 0^{gr},166; soit 1000^{lit} environ pour 1 équivalent.

» Cette liqueur était trop diluée pour permettre une mesure précise. Je n'ai pu obtenir qu'une variation thermométrique de 0°,01, répondant à une chaleur de neutralisation comprise entre + 10^{Cal} et + 15^{Cal}, c'est-à-dire probablement normale. La chaleur de dissolution de l'acide solide dans NaOH étendue a été mesurée sur 5^{gr}, en opérant sur des liqueurs moins diluées. Elle a été trouvée pour une molécule : + 10^{Cal},0. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction de la silice par le charbon.*Note de M. **HENRI MOISSAN.**

« Nous avons indiqué précédemment que dans le four électrique la silice était volatilisée avec facilité. En utilisant un courant de 1000 ampères et 50 volts, la formation de la vapeur de silice est très abondante. En quelques instants on est entouré de filaments très légers de silice qui voltigent dans l'air et restent longtemps en suspension. Si l'on examine au microscope ces filaments, on voit qu'ils sont formés de sphérules très petites de silice qui, au milieu de l'eau, possèdent un mouvement brownien très accusé.

» Lorsque l'on ne termine pas l'expérience par la volatilisation complète de la silice, le culot que l'on retire du creuset présente parfois à la partie inférieure, des cristaux de silicium absolument caractéristiques, tels que ceux décrits par de Senarmont. Cette première expérience nous démontre que la silice à haute température est réductible par le charbon.

» En chauffant au four électrique, dans un cylindre de charbon fermé à l'une de ses extrémités, un mélange de cristal de roche et de carbone en poudre, le phénomène est beaucoup plus net.

» L'orifice du tube est tapissé de silice floconneuse, puis, en dessous, on trouve des cristaux très nets et à peine colorés de siliciure de carbone et, un peu plus bas, tout un anneau de cristaux noirs, brillants, parsemés çà et là de globules fondus ⁽¹⁾; ces cristaux noirs ne sont attaquables que par le mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Ils prennent feu à froid dans le fluor et brûlent avec vivacité en fournissant du fluorure de silicium. Quelques-uns présentent l'aspect très net des cristaux superposés obtenus par dissolution du silicium dans le zinc en fusion. Ils sont toujours mélangés de siliciure de carbone, mais la poussière cristalline, recueillie dans tout le tube, renfermait de 28 à 30 pour 100 de silicium cristallisé.

» Cette expérience, que nous avons répétée plusieurs fois, établit donc que, sous l'action de l'arc électrique, la silice est réduite par le charbon et fournit du silicium. Lorsque la température n'est pas très élevée, une partie du silicium échappe à l'action du carbone et peut se retrouver sous forme de cristaux ou de globules fondus.

(¹) Certains de ces globules de silicium renferment de petits cristaux de siliciure de carbone bien transparents possédant une belle teinte jaune.

» En refroidissant la vapeur de silicium au moment de sa production, ce procédé pourrait être appliqué à la préparation du silicium. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de condensation de l'aldéhyde valérique (méthyl-2-butanal-4); observations relatives à la Note de MM. Barbier et Bouveault ('); par M. C. FRIEDEL.*

« Je m'occupe depuis quelque temps déjà de l'étude des produits de la condensation de l'aldéhyde valérique par l'action de la soude étendue soit aqueuse, soit alcoolique. Cette étude n'est pas encore assez avancée pour que je puisse la communiquer à l'Académie ou en tirer des conclusions définitives en ce qui concerne la constitution des produits formés.

» L'un de ces produits est le corps que MM. Barbier et Bouveault ont considéré comme le diméthyl-26-heptène-3-méthylal-3 et qu'ils ont à son tour condensé avec l'acétone.

» Il me semble difficile d'admettre que ce composé soit différent de celui qui a été obtenu déjà, dans d'autres conditions, par plusieurs chimistes, Borodine et M. Riban entre autres, et finalement par moi-même, en opérant, si je ne me trompe, comme l'ont fait depuis MM. Barbier et Bouveault.

» Or, plusieurs propriétés de ce corps me portent à le considérer comme étant de nature acétonique plutôt qu'aldéhydique.

» Je demande donc à faire quelques réserves au sujet des conclusions de MM. Barbier et Bouveault, en attendant que des faits nettement établis permettent de trancher la question. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant dans la Section de Géométrie, en remplacement de M. *Weierstrass*, élu Associé étranger.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 44,

M. Fuchs obtient 40 suffrages.

Il y a quatre bulletins blancs.

M. Fuchs, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est nommé Correspondant de l'Académie.

(¹) Voir plus loin p. 1420.

(1395)

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant dans la Section de Géographie et Navigation, en remplacement de M. *Nordenskiöld*, élu Associé étranger.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 40,

M. Nansen	obtient	25 suffrages.
M. Davidson	»	11 »
M. Schweinfurth	»	2 »
M. Helmert	»	2 »

Il y a un bulletin blanc.

M. **NANSEN**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est nommé Correspondant de l'Académie.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant dans la Section de Médecine et Chirurgie, pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. *Hannover*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 44,

M. Laveran	obtient	42 suffrages.
M. Engelmann	»	1 »

Il y a un bulletin blanc.

M. **LAVERAN**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est nommé Correspondant de l'Académie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **D. MARTINET** adresse les énoncés et la démonstration sommaire de plusieurs théorèmes relatifs à la théorie des nombres.

(Commissaires : MM. Darboux, Poincaré.)

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration des équations linéaires à l'aide des intégrales définies.* Note de M. LUDWIG SCHLESINGER, présentée par M. Poincaré.

« La transformée de Laplace (voir POINCARÉ, *American Journal*, t. VII) d'une équation linéaire à coefficients entiers de degré m ,

$$(A) \quad D_x(y) = \sum_{k=0}^n P_k(x) \frac{d^k y}{dx^k} = 0,$$

peut être définie de la manière suivante. Soit z une variable indéterminée et formons

$$(1) \quad D_x(c^{zx}) = \Delta_z(c^{zx}),$$

en désignant par $\Delta_z(u)$ une expression différentielle linéaire d'ordre m , qui se détermine complètement à l'aide de la relation (1), si l'on remplace dans le premier membre les dérivées de e^{zx} par rapport à x , par celles par rapport à z . Alors la transformée de Laplace de l'équation (A) n'est autre chose que l'équation adjointe de $\Delta_z(u) = 0$, et réciproquement, l'équation adjointe $D'_x(w) = 0$ de (A) est la transformée de Laplace de $\Delta_z(u) = 0$. Si, au lieu de e^{zx} , on prend l'expression $(z-x)^{\xi-i}$ et si l'on pose

$$(2) \quad \varphi_v(z) = \sum_{k=0}^n (-1)^{m+v} \frac{(\xi-1) \dots (\xi-k)}{(\xi+m-1) \dots (\xi+m-v)} \frac{P_k^{(m+k-v)}(z)}{(m+k-v)!},$$

alors l'équation d'ordre $m+n$,

$$(B) \quad \mathfrak{D}_z(u) = \sum_{v=0}^{m+n} \varphi_v(z) \frac{d^v u}{dz^v} = 0,$$

a tel rapport avec (A), que

$$(C) \quad D_k[(z-x)^{\xi-1}] = \mathfrak{D}_z[(z-x)^{\xi+m-1}].$$

Pour $\xi = 0$ cette équation se réduit au théorème célèbre d'Abel et de Jacobi sur le changement du paramètre et de l'argument dans une équation linéaire. En désignant par w une fonction quelconque de x , par Λ un chemin d'intégration, on déduit de (C) et de la relation connue de La-

grange

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_x \left[\int_{\Lambda} w(z-x)^{\xi+m-i} dx \right] \\ = \int_{\Lambda} dD_x[(z-x)^{\xi-i}, w] + \int_{\Lambda} (z-x)^{\xi-i} D'_x(w) dx, \end{aligned}$$

où $D_x(f, g)$ désigne l'expression différentielle bilinéaire de Lagrange. Donc si w est une solution de $D'_x(w) = 0$, et si l'on choisit convenablement le chemin Λ , l'intégrale

$$u = \int_{\Lambda} w(z-x)^{\xi+m-i} dx$$

satisfait à l'équation (B), et réciproquement l'intégrale

$$y = \int_L v(z-x)^{\xi-i} dx$$

donne une solution de (A), si v satisfait à l'équation adjointe de (B) et si le chemin L est déterminé convenablement. Si pour $x = \infty$ les intégrales de (A) sont déterminées (voir FUCHS, *Sitzungsberichte*, 1885, p. 281), l'équation (B) peut être remplacée par une équation d'ordre m seulement,

$$(E) \quad E_z(u) = \sum_{v=0}^m \frac{d^v u}{dz^v} \sum_{k=0}^n (-1)^{m-n-v} \frac{(\xi-1)\dots(\xi-k)}{(\xi+m-n-1)\dots(\xi+m-n-v)} \frac{P_k^{(m+k-n-v)}(z)}{(m+k-n-v)!} = 0,$$

et si l'on suppose de plus $m = n$, on a

$$(C') \quad \begin{aligned} D_x[(z-x)^{\xi-i}] &= E_z[(z-x)^{\xi-i}], \\ u &= \int_{\Lambda} w(z-x)^{\xi-i} dx. \end{aligned}$$

» Considérons dans le plan des x les lacets $s_0, s_1, \dots, s_{\sigma}$ issus d'un point régulier ζ et enveloppant les points $z, a_1, \dots, a_{\sigma}$, où $a_1, a_2, \dots, a_{\sigma}$ désignent les racines distinctes de $P_n(x) = 0$, a_k une racine multiple d'ordre α_k .

» Soit (A) une équation appartenant à la classe de M. Fuchs, alors le système fondamental canonique relatif au point a_k de l'équation $D'_x(w) = 0$ contient en général α_k éléments

$$w_{k\alpha} = (x - a_k)^{\alpha k \alpha} p_k(x | a_k) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \alpha_k),$$

et en outre $m - \alpha_k$ éléments $w_{k\alpha} (\alpha = \alpha_k, \dots, m)$ se comportant régulièrement

ment dans le voisinage de a_k . On démontre que les m expressions

$$u_{k\alpha} = (1 - \varepsilon) \int_{s_k} w_{k\alpha} (z - x)^{\varepsilon-i} dx - (1 - \varepsilon_{k\alpha}) \int_{s_0} w_{k\alpha} (z - x)^{\varepsilon-i} dx, \\ (\varepsilon = c^{i ik} \varepsilon_{k\alpha} = e^{2\pi i \sigma_{k\alpha}})$$

constituent, en général, un système fondamental de (E). Désignons de plus par $\theta_k f$ ce que devient une fonction f si la variable indépendante décrit un contour simple autour du point a_k , et soit

$$w_{i\alpha} = \sum_{\lambda=1}^m c_{\alpha\lambda}^{i ik} w_{\alpha\lambda}, \quad (k \neq i; \alpha = 1, 2, \dots, m),$$

on trouve, en se servant de la méthode des chemins d'intégration mobiles de M. Fuchs (*Journal de Crelle*, t. 71),

$$\left. \begin{aligned} \theta_i u_{i\alpha} &= \varepsilon_{i\alpha} u_{i\alpha} \\ \theta_k u_{i\alpha} &= u_{i\alpha} - (1 - \varepsilon_{i\alpha}) \delta \sum_{\lambda=1}^{\alpha_k} c_{\alpha\lambda}^{i ik} u_{k\lambda} \end{aligned} \right\} (\alpha = 1, 2, \dots, \alpha_i),$$

où la constante δ doit être remplacée par ε ou par 1, suivant la situation relative des points z, ζ, a_k . Ces dernières équations permettent d'établir des relations intéressantes entre les coefficients des substitutions auxiliaires relatives à l'équation (E).

» Si l'équation (A) est de la forme

$$D_x(y) = P_m(x) \frac{d^m y}{dx^m} + P_{m-1}(x) \frac{d^{m-1} y}{dx^{m-1}} = 0,$$

(E) se réduit à l'équation hypergéométrique généralisée de Tissot et de M. Pochhammer, que M. Jordan a si élégamment traitée dans son *Cours d'Analyse*, tome III. »

PHYSIQUE. — *Sur la détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques de l'air.* Note de M. G. MANEUVRIER ⁽¹⁾, présentée par M. Lippmann.

« I. Depuis longtemps les physiciens se sont appliqués à déterminer, pour l'air et les autres gaz, la valeur du rapport γ des deux chaleurs spéci-

(1) Extrait d'un Mémoire qui paraîtra le 1^{er} juillet, chez Gauthier-Villars : *Nouvelle méthode de détermination de γ pour l'air et d'autres gaz.*

riques C et c , à pression constante et à volume constant. Les Mémoires publiés sont très nombreux ; mais les méthodes sont en nombre restreint : on peut les rattacher presque toutes soit à l'emploi de l'équation adiabatique, sous ses diverses formes, soit à l'emploi de la formule de la vitesse du son. En dehors des causes d'erreur ou d'incertitude particulières à chacun de ces Travaux, il y a des objections générales à leur faire, les unes d'ordre théorique, les autres d'ordre expérimental.

» Tout d'abord ils sont fondés sur l'application aux *gaz réels* de formules qui n'ont été démontrées ou admises que pour le *gaz parfait*. On commet donc nécessairement une erreur en substituant aux coefficients théoriques, dans ces formules, les données numériques fournies par l'expérience, et cette erreur est d'autant plus accusée qu'on a fait varier dans des limites plus étendues les grandeurs à mesurer. Ainsi l'emploi des formules adiabatiques à termes finis, telles que

$$pv^\gamma = \text{const.}, \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log v_2 - \log v_1},$$

qui a donné aux expérimentateurs l'illusion de pouvoir faire varier beaucoup les paramètres, me semble-t-il moins légitime que l'emploi des formules approchées, à *termes très petits*, dont le type est la formule dite de *Clément et Desormes*

$$\gamma = \frac{h}{h-h'}, \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{p_1 - p_2}{p_1 - p_3}.$$

» Les objections d'ordre expérimental sont relatives à l'imparfaite réalisation de deux conditions essentielles au succès de la mesure : l'adiabaticisme de la transformation que l'on fait subir au gaz ; le maintien de la constance de la température et de la pression ambiantes.

» II. Dans le choix d'une méthode de détermination de γ j'ai donc porté mon attention sur ces trois points ; et j'ai considéré, en outre, comme essentiel, d'empêcher toute rentrée ou toute sortie de gaz pendant la transformation.

» J'ai dirigé mon expérience de manière à pouvoir en exprimer les données à l'aide de la formule de Reech

$$\gamma = \frac{dp_g}{dp_t}.$$

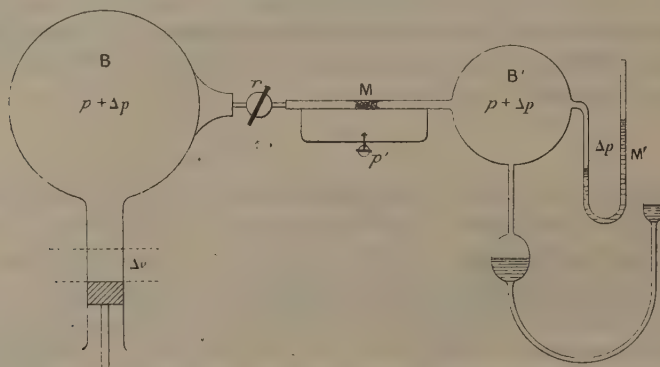
Cette formule ayant été établie pour *une substance quelconque* peut légitimement être appliquée à un gaz réel, à la condition de n'y introduire que de très petites variations Δp : dans mes expériences, elles n'ont jamais atteint 10^{mm} de mercure.

» Mon expérience complète comprenait donc deux phases successives : production d'une compression *adiabatique* et mesure de la variation de pression correspondante Δp_q ; production de la même compression, mais *isotherme*, et mesure de la variation de pression correspondante Δp_t .

» J'ai raccourci notablement la première phase, en substituant à la manœuvre plus ou moins lente d'un robinet la poussée automatique d'un piston due à la détente d'un ressort; puis j'ai retranché de l'expérience proprement dite l'opération de la mesure de Δp_q , en employant un procédé de mesure *statique*, analogue à un dispositif de M. Marcel Deprez ⁽¹⁾, qui permettait de faire la lecture du manomètre après (ou même avant) la compression. Enfin j'ai supprimé la phase de compression isotherme en substituant à la mesure directe de Δp_t un procédé précis d'évaluation indirecte.

» III. D'après un simple schéma de mon appareil, je puis montrer comment j'ai réalisé pratiquement le principe de ma méthode.

» *Mesure de Δp_q .* — J'ai comprimé une masse constante de gaz, à l'aide d'un piston solide, dans un ballon B, d'une cinquantaine de litres, thermiquement isolé. Suppo-



sons qu'on ait un manoscope ⁽²⁾ sensible M, de volume négligeable, et qu'on le fasse communiquer, d'une manière permanente, avec une enceinte B' à pression constante, et d'une manière intermittente avec l'enceinte à gaz. Cette dernière communication n'ayant lieu qu'à l'instant précis où la compression adiabatique est terminée, si l'on a réalisé d'avance, par un moyen quelconque ⁽³⁾, précisément la pression finale $p + \Delta p_q$, le manoscope indiquera cette égalité : la détermination de Δp_q se réduira

⁽¹⁾ MARCEL DEPREZ, *Nouvel indicateur dynamométrique*, etc. (C. R., 1871).

⁽²⁾ J'appelle *manoscope* un appareil propre à indiquer si deux enceintes à gaz sont à la même pression.

⁽³⁾ J'ai figuré, par exemple, le dispositif de la pompe à mercure.

simplement à la constatation d'un équilibre ou d'un zéro. On aura ensuite tout le loisir de mesurer la surpression, à l'aide du manomètre M'.

» *Évaluation de Δp_t .* — Comme on connaît la véritable loi de compressibilité isotherme de l'air et de la plupart des gaz, on peut calculer rigoureusement la variation de pression Δp_t , corrélatrice de la variation de volume précédente. Je prenais la masse de gaz dans les conditions initiales p (pression barométrique) et $V + \Delta V$ (volume du ballon augmenté du volume du corps de pompe), et je l'amenais au volume final V : la pression finale du gaz, à *température constante*, devenait $p + \Delta p_t$. On avait donc, en appelant ε l'écart de compressibilité correspondant aux limites de l'expérience,

$$\frac{p(V + \Delta V)}{(p + \Delta p_t)V} = 1 + \varepsilon, \quad \text{d'où} \quad \Delta p_t = \frac{p(\Delta V - \varepsilon V)}{V(1 + \varepsilon)}.$$

» *Formule définitive.* — En portant cette valeur de Δp_t dans la formule de Reech, on obtient la formule qui caractérise ma méthode au point de vue expérimental :

$$\gamma = \frac{\frac{\Delta p_g}{p}}{\frac{\Delta V}{V} - \varepsilon} (1 + \varepsilon).$$

On calcule ε d'après les tables de Regnault; $\frac{\Delta V}{V}$ est mesuré d'avance, à loisir, et une fois pour toutes; p est lu au baromètre avant chaque expérience; Δp_g est lu au manomètre après chaque expérience; et celle-ci ne dure qu'un instant, le temps nécessaire à la détente du ressort compresseur : elle a varié, dans mes expériences, de $\frac{1}{12}$ à $\frac{1}{37}$ de seconde; elle était inscrite à l'aide d'un diapason enregistreur de 148 V. s.

» IV. J'ai appliqué ma méthode et mon appareil à l'étude de trois gaz, l'air, l'acide carbonique et l'hydrogène, qu'on peut considérer comme les trois types distincts, actuellement connus, de l'état gazeux. J'ai trouvé les résultats suivants :

Air.....	$\gamma = 1,3924$
Acide carbonique.....	$\gamma = 1,298$
Hydrogène.....	$\gamma = 1,384$

(dans les conditions ordinaires de température et de pression).

» V. La méthode et l'appareil sont applicables tels quels à toutes les substances qu'on peut obtenir à l'état gazeux dans ces mêmes conditions.

» J'ajouterai que l'appareil est susceptible d'une grande réduction dans les dimensions, ce qui le rendrait plus pratique, à condition qu'elle soit accompagnée d'un accroissement *proportionné* de la vitesse du piston.

» Pour rechercher l'influence de la température sur la valeur de γ et pour étudier les vapeurs, il suffirait de substituer une étuve à l'enceinte d'isolement thermique qui enveloppe le ballon dans l'appareil complet.

» Pour rechercher l'influence de la pression, il suffirait d'introduire dans l'appareil, tel que je l'ai esquissé ci-dessus, les modifications de construction que nécessite l'emploi de hautes pressions. »

PHYSIQUE. — *Sur la propagation du son dans un tuyau cylindrique.*

Note de MM. J. VIOLLE et Th. VAUTIER, présentée par M. Mascart.

« Nous avons récemment fait des expériences sur la propagation du son dans la conduite que la Ville de Paris vient de construire entre Clichy et Achères pour l'abduction des eaux d'égout et qui avait été très obligeamment mise à notre disposition par M. Bechmann. La portion que nous avons utilisée forme un tuyau cylindrique de 3^m de diamètre et près de 3^{km} de longueur, s'étendant en ligne droite, d'Argenteuil à Cormeilles. Ce tuyau était fermé à chaque bout par une cloison percée des ouvertures nécessaires pour recevoir les appareils et pour pénétrer à l'intérieur de la conduite.

» Les expériences ont été conduites suivant différentes méthodes et ont fourni de nombreux tracés et clichés dont le dépouillement demandera un certain temps; mais nous pouvons, dès maintenant, résumer les faits que nous avons constatés à l'aide seule de l'oreille, relativement à la propagation des sons émis par des instruments de musique ⁽¹⁾, de l'*ut*, au *ré*[♯]. M. Parès, chef de musique de la Garde républicaine, et ses artistes, M. Couesnon, le facteur d'instruments bien connu, et plusieurs membres de l'Harmonie d'Argenteuil, nous ont prêté leur concours pour la production des sons.

» Un premier fait remarquable, qui contraste singulièrement avec l'un des résultats de nos expériences de Grenoble ⁽²⁾, est la conservation des qualités acoustiques du son à de grandes distances, en un mot la *portée* du son. Tandis qu'à Grenoble, dans la conduite de 0^m,70 de diamètre, un son musical intense, celui, par exemple, d'une grande flûte d'orgue de 16 pieds, cessait d'être perceptible à l'oreille peu au delà de 6^{km}, mais se

(1) Instruments à vent (flûtes de grand orgue, sarrusophones, hélicon, contrebasse, basse, piston, trompettes chromatiques, grandes et petites flûtes d'orchestre, sifflets), violoncelle, cloche, gongs.

(2) J. VIOLLE et Th. VAUTIER, *Comptes rendus*, 1886-1890; *Annales de Chimie et de Physique*, 1890.

manifestait encore sous la forme de poussée après un parcours de 25^{km} avec une réflexion; à Argenteuil, dans la conduite de 3^m de diamètre, le même son, presque immédiatement insensible comme poussée, s'entend encore nettement au bout d'un trajet de plus de 23^{km} compliqué de sept réflexions. L'importance de ce fait ressortira mieux encore par les rapprochements que nous aurons l'occasion d'en faire avec d'autres phénomènes non moins nets.

» Un second fait très frappant est le caractère musical spécial que le son acquiert après un certain parcours. Qu'un instrumentiste lance une note dans la conduite à Argenteuil, le son s'enfuit vers Cormeilles (parcours AC), se réfléchit, revient à Argenteuil, où l'on entend d'abord la note fondamentale émise, puis un certain nombre d'harmoniques de cette note qui se succèdent à des intervalles courts mais distincts, de l'harmonique le plus élevé au plus grave (1). Ces sons, réfléchis sur la cloison d'Argenteuil, repartent effectuer le parcours 2AC; mais les harmoniques s'éteignent en route, et le ton fondamental revient seul à Argenteuil, où on l'entendra encore, après une ou deux nouvelles courses, de plus en plus affaibli. Si, par exemple, le son initial est l'*ut*, donné par un des gros cuivres, on a, en inscrivant les harmoniques dans l'ordre où on les entend :

Ton fondamental émis à Argenteuil.	Sons entendus à Argenteuil après des parcours.							
	2 AC.							
	4 AC.				6 AC.		8 AC.	
<i>ut</i> ₁	<i>ut</i> ₁	<i>sol</i> ₂	<i>mi</i> ₂	<i>ut</i> ₂	<i>sol</i> ₂	<i>ut</i> ₁	<i>ut</i> ₁	<i>ut</i> ₁
1	1	6	5	4	3	1	1	1

» Les harmoniques supérieurs sont à peu près équidistants, les plus graves paraissent plus espacés.

» La séparation ne commence à être sensible qu'après un parcours de près de 1^{km}, et elle s'accuse d'autant plus que la distance est plus grande, tant que l'intensité reste suffisante. Ainsi, une note étant émise dans la conduite, à 1500^m de l'origine, l'observateur situé à Argenteuil entend d'abord le son fondamental et ses harmoniques, puis, quelques secondes plus tard, le son fondamental, retour de Cormeilles, et ses harmoniques plus espacés entre eux que ceux du premier groupe.

» Le Tableau suivant, où l'on a laissé de côté le son 1, donne quelques-

(1) Nous ne parlons pas de la fusée sifflante qui accompagne certains sons.

uns des résultats obtenus avec différents instruments à vent et avec le violoncelle.

Contrebasse.	Basse en <i>ut</i> .	Flûtes de grand orgue.
<i>la</i> ₁ 8, 6, 5, 4, 3	<i>sol</i> ₁ 6, 5, 4, 3, 2	<i>ut</i> ₁ 0
<i>ut</i> ₁ 6, 5, 4, 3	<i>ut</i> ₂ 6, 5, 4, 3, 2	<i>ut</i> ₁ 0
<i>mi</i> ₁ ^b 5, 4, 3	<i>mi</i> ₂ 5, 4, 3, 2	<i>ut</i> ₂ 0
<i>fa</i> ₁ 5, 4, 3, 2	<i>fa</i> ₂ 4, 3, 2	» »
<i>ut</i> ₂ 3, 2	<i>la</i> ₂ 3, 2	» »
<i>fa</i> ₂ 2	<i>ré</i> ₃ 2	» »
Violoncelle.	Trompette en <i>fa</i> .	Piston en <i>si</i> ^b .
<i>ut</i> ₁ 8, 6, 5, 4, 3, 2	<i>sol</i> ₂ 3, 2	<i>la</i> ₂ 3, 2
<i>ut</i> ₂ 4, 3, 2	<i>ut</i> ₃ 2	<i>ré</i> ₃ 2
<i>fa</i> ₂ 3, 2	<i>sol</i> ₃ 0	<i>sol</i> ₃ 0
<i>ut</i> ₃ 2	» »	» »

» L'influence de l'instrument est manifeste : les sons voilés des flûtes de grand orgue reviennent seuls, tandis que les sons bien timbrés des instruments à vent ou du violoncelle arrivent avec un puissant cortège d'harmoniques.

» Le nombre des harmoniques perceptibles fournis par un même instrument décroît d'ailleurs à mesure que la note émise est plus élevée. La trompette et le piston cessent d'en fournir, à partir du *sol*₁, bien avant que l'on soit arrivé à la limite aiguë de leur échelle. Les basses font revenir de nombreux harmoniques dans lesquels on entend jusqu'au *sol*₄ inclusivement. C'est la note la plus élevée qui, dans nos expériences, ait franchi le parcours 2AC ou 6^{km}.

» Dans une prochaine Communication, si l'Académie le permet, nous compléterons l'étude de ces phénomènes. »

OPTIQUE. — *Sur la réfraction et la dispersion des radiations ultra-violettes dans quelques substances cristallisées.* Note de M. **G.-ADOLPHE BOREL**, présentée par M. A. Cornu.

« Grâce aux appareils basés sur les phénomènes de réflexion totale, la réfraction et la dispersion des radiations visibles ont été beaucoup étudiées

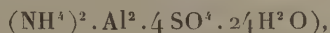
dans ces dernières années ; mais on possède beaucoup moins de données, quant aux radiations ultra-violettes, auxquelles la méthode du prisme paraît seule applicable. J'ai cherché à combler cette lacune en mesurant les indices de quelques cristaux monoréfringents, pour les principales raies ultra-violettes du cadmium.

» Je me suis servi d'un spectromètre, en remplaçant l'oculaire ordinaire par une petite chambre photographique. Pour corriger l'erreur amenée par la courbure des faces de mes prismes, je les ai toujours décentrés, suivant les indications de M. Carvallo. Dans les mesures, j'ai opéré, à quelques détails près, comme M. Cornu l'avait fait dans son étude du spectre solaire. Toutes les mesures définitives ont été faites au moyen de clichés doubles.

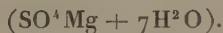
» J'ai étudié quatre substances monoréfringentes : le sel gemme, le chlorate de soude, l'alun sulfurique d'alumine et potasse



et l'alun sulfurique d'alumine et ammoniacque



et une substance biréfringente à deux axes optiques : le sulfate de magnésie



» Pour chaque substance j'ai taillé plusieurs prismes, de dimensions et d'angles aussi différents que possible. Pour le sulfate de magnésie j'ai employé trois séries de prismes ayant leurs angles réfringents bissectés par l'une des trois sections principales. Chaque prisme donnant deux des trois indices principaux, les trois séries se contrôlent l'une l'autre.

» En commençant ce travail je ne savais pas que M. Joubin eût déterminé les indices du sel gemme jusqu'à la raie Cd 24 ; et lorsque j'ai eu connaissance de ses chiffres, une différence assez considérable pour Cd 18 m'a engagé à continuer mes mesures. J'ai également repris les indices du chlorate de soude, déterminés précédemment jusqu'à Cd 18 par M. Dusaud, à cause d'une incertitude que cet auteur a signalée sur l'indice de la raie Cd 12.

	Sel gemme.	Chlorate de soude.	Alun		Sulfate de magnésie		
			de potasse.	d'am- moniaque.	γ .	β .	α .
	15°.	19°.	14° (env.)	19° (env.)	20°.	20°.	20°.
D.....	1,54443	1,51523	1,45626	1,45935	1,46072	1,45525	1,43226
Cd. 9...	1,57855	1,53917	1,47436	1,47799	1,47937	1,47356	1,44916
Cd. 10...	1,58365	1,54278	1,47691	1,48043	1,48195	1,47618	1,45158
Cd. 11...	1,58627	1,54452	1,47814	1,48180	1,48321	1,47739	1,45275
Cd. 12...	1,59304	1,54931	1,48145	1,48500	1,48660	1,48074	1,45591
Cd. 17...	1,62704	1,57271	1,49675	1,50096	1,50226	1,49631	1,47046
Cd. 18...	1,64624	1,58607	1,50514	1,50943	1,51091	1,50489	1,47863
Cd. 23...	1,68837	1,61586	1,52209	1,52684	1,52838	1,52229	1,49501
Cd. 24...	1,69914	»	1,52615	1,53106	1,53262	1,52656	1,49904
Cd. 25...	1,71709	»	1,53280	1,53782	»	»	»
Cd. 26...	1,73216	»	1,53825	1,54349	»	»	»

» L'influence de la température sur les indices (Cd. 10) du sulfate de magnésie, entre 0° et 25°, a été déterminée à l'aide de poses faites sur un même cliché aux deux températures extrêmes, sans rien changer à l'appareil dans l'intervalle. Si l'on tient compte de la variation des angles, qui est assez considérable, les observations sur trois prismes différemment taillés donnent, d'une manière très concordante :

$$\Delta\gamma = -0,000025, \quad \Delta\beta = -0,000032, \quad \Delta\alpha = -0,000036.$$

» J'ai déterminé, en outre, les indices du sulfate de magnésie pour les principales raies de Fraunhofer, au moyen du réfractomètre de M. G. Soret. J'ai trouvé, comme moyenne générale de mes mesures ramenées à 20° :

	a.	B.	C.	D.	b.	F.	G.
γ	1,45676	1,45725	1,45844	1,46108	1,46456	1,46663	1,46943
β	1,45182	1,45226	1,45321	1,45554	1,45905	1,46111	1,46426
α	1,42947	1,42991	1,43067	1,43284	1,43603	1,43776	1,44000 ⁽¹⁾

(¹) Ce travail a été fait au laboratoire de Physique de l'Université de Genève, et sera publié *in extenso* dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles*.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les variations de l'écrouissage des métaux.*

Note de M. FAURIE.

« Dans une Note parue dans les *Comptes rendus* du 2^e semestre de l'année 1891, je définissais l'écrouissage par la différence $F - R$ donnée par l'équation

$$F - R = K \frac{l}{L + \alpha l},$$

dans laquelle R est la force par millimètre carré de la section primitive pour laquelle commencent les déformations permanentes, F la force par millimètre carré de la section actuelle qui produit sur la longueur L du barreau d'épreuve l'allongement permanent l , et enfin K et α deux constantes dépendant de la nature et de l'état du métal. Je donnais pour certains métaux et alliages les valeurs de K et de α .

» Depuis j'ai été amené à penser, *a priori*, et j'ai ensuite vérifié par l'expérience que K était proportionnel à α .

» Comme la suite le prouvera, les considérations qui établissent cette proportionnalité ont une certaine importance.

» Rappelons sommairement quelques-uns des phénomènes qui accompagnent un essai de traction; et supposons que nous opérions sur une éprouvette de laiton au titre de 67 de cuivre pour 33 de zinc, cet alliage étant l'un de ceux où les faits qui nous intéressent sont le plus accentués. Donc, le métal ayant subi un recuit complet est placé dans la machine d'essai : il commencera à se déformer sous une charge de 7^{kg} à 8^{kg} par millimètre carré et s'allongera au fur et à mesure qu'augmentera sa résistance. Conduisons l'opération très lentement, et autant que possible de telle sorte que la charge soit toujours croissante et croisse toujours d'une façon continue. Presque immédiatement nous reconnaitrons qu'il est impossible d'obtenir pour des accroissements réguliers et continus de la longueur des accroissements réguliers et continus de la charge; et nous constaterons que, tandis que les allongements s'effectuent avec régularité, le métal ne résiste que par à-coups, présentant à des intervalles de temps peu sensibles d'abord et paraissant égaux, puis peu à peu de plus en plus marqués, des pertes de charge régulièrement croissantes.

» D'autre part, il est aisé de constater, en opérant sur un barreau d'épreuve gradué, que l'allongement ne se produit pas en même temps sur toute

la longueur et qu'il n'est pas le même en toutes les parties qui s'allongent. Or, est-il impossible que les divisions naturelles en nœuds et ventres qui prennent naissance pendant les vibrations d'une tige encastrée puissent persister d'une certaine manière pendant les déformations élastiques et aussi pendant les déformations permanentes; et, si la chose n'est pas impossible, n'est-il pas admissible que le barreau soumis à la traction puisse se comporter sensiblement comme s'il était formé de plusieurs parties d'une certaine longueur λ , se déformant successivement et indépendamment les unes des autres; λ serait alors la distance comprise entre les deux nœuds consécutifs.

» La formule rappelée ci-dessus pourrait s'écrire

$$F - R = \chi \frac{l}{\frac{L}{\alpha} + l}, \quad \alpha\chi = K.$$

$\frac{L}{\alpha}$ serait égal à la demi-longueur d'onde de déformation λ . »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur le poinçonnage*. Note de M. **CH. FREMONT** présentée par M. Maurice Lévy.

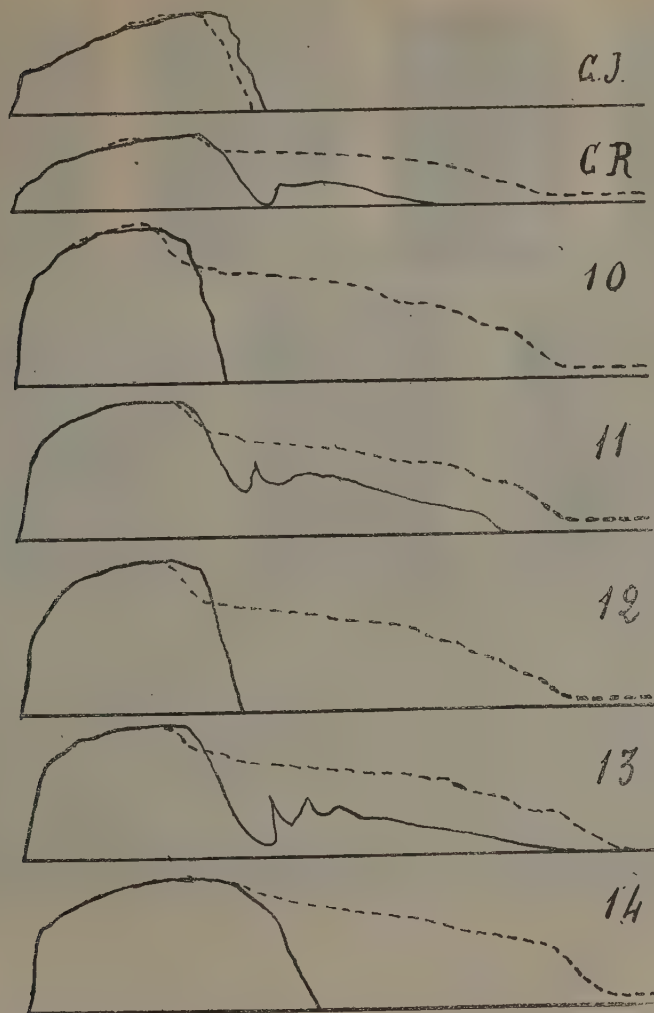
« L'application des procédés de recherche concernant la théorie expérimentale du poinçonnage et du cisaillement, décrits dans une Note présentée à l'Académie le 10 décembre 1894, nous a permis d'élucider l'importante question du jeu dans le poinçonnage, c'est-à-dire de l'espace libre laissé entre un poinçon et sa matrice.

» Sept barres de métaux différents : laiton, cuivre, aciers doux, fers, etc., ayant chacune une épaisseur de 25^{mm}, ont été poinçonnées avec le même poinçon mesurant 35^{mm} de diamètre, mais successivement avec deux matrices différentes : la première, d'un diamètre de 36^{mm}, laissant un jeu minimum pratique de 1 demi-millimètre et donnant des trous presque cylindriques; la seconde, d'un diamètre de 39^{mm}, laissant un jeu quatre fois plus grand et donnant des trous coniques.

» Les diagrammes du travail de ces poinçonnages enregistrés par l'élasticimètre et reproduits par la *fig. 1* indiquent, en traits continus, le travail dépensé avec la matrice du plus grand diamètre donnant des débouchures et des trous coniques et, en traits pointillés, le travail dépensé avec la matrice du plus petit diamètre donnant des trous et des débouchures cylindriques.

» La *fig. 2* est la reproduction photographique des débouchures obtenues dans ces poinçonnages. Les débouchures placées à la partie inférieure sont celles qui ont été

Fig. 1.



Diagrammes du travail, montrant que le jeu laissé entre le poinçon et la matrice n'a pas d'influence sur l'effort maximum dans le poinçonnage.

produites avec la plus petite matrice, celles qui sont superposées aux premières ont été obtenues avec la plus grande matrice.

Fig. 2.



Débouchures coniques et cylindriques obtenues avec un même poinçon dans des métaux différents.

» On constate que l'effort maximum est le même pour les deux poinçonnages, quel que soit le jeu laissé dans la pratique industrielle entre le poinçon et la matrice, et cela contrairement à ce qui était admis jusqu'ici.

» La différence n'existe que dans la quantité de travail dépensé pour l'exécution du poinçonnage.

» Or ce travail peut être divisé en deux parties, la première correspondant au travail de cisaillement, proprement dit, par traction du métal et s'effectuant pendant le premier tiers du poinçonnage, la seconde correspondant au travail d'expulsion de la débouchure et s'effectuant dans le reste de la course du poinçon.

» Pour connaître les phénomènes de cette expulsion de la débouchure, nous avons fait l'expérience suivante :

» Dans une même barre de métal de 18^{mm} d'épaisseur et en employant toujours le

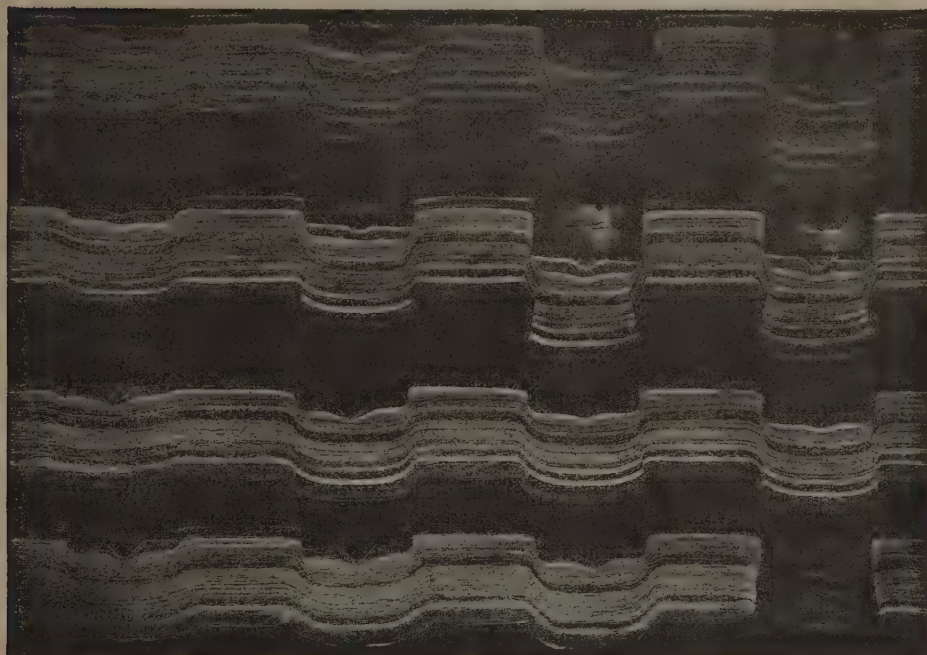
même poinçon de 19^{mm} de diamètre, nous avons donné quatre coups successifs de poinçon pénétrant à des profondeurs différentes et de plus en plus grandes.

» Cette expérience a été renouvelée avec quatre matrices différentes :

» La première ayant un diamètre de 19^{mm} (exactement le même que le poinçon, le jeu était donc nul); la deuxième ayant un diamètre de 20^{mm} (le jeu était ainsi celui de la pratique industrielle); la troisième ayant un diamètre de 22^{mm}; la quatrième ayant un diamètre de 24^{mm}.

» Coupant par l'axe des trous les barres ainsi poinçonnées et damasquant, nous avons eu l'aspect représenté par la photographie (*fig. 3*).

Fig. 3.



Poinçonnages avec le même poinçon, montrant les différents phénomènes qui se produisent dans l'expulsion de la débouchure quand le jeu de la matrice, d'abord nul, va en augmentant.

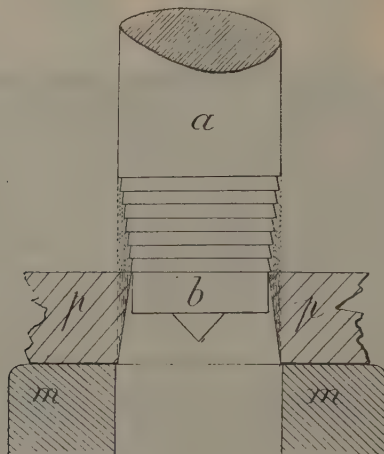
» Il apparaît nettement que la débouchure ayant la forme d'un double tronc de cône ne peut sortir que si l'ouverture inférieure, du côté de la matrice, est sensiblement plus grande que le diamètre du poinçon.

» Quand le jeu est insuffisant, il se produit à la partie inférieure du trou

une forte compression latérale analogue à celle que produirait une broche conique subissant le très grand effort indiqué sur le diagramme du travail (*fig. 1*).

- » C'est cette compression latérale qui est la cause :
- » 1° Du cintrage du métal sous l'effet du poinçonnage;
- » 2° Des gonflements et déchirures dans les fers;
- » 3° De la fissilité dans les aciers.

Fig. 4.



Poinçon permettant d'obtenir un poinçonnage parfait, avec une débouchure conique et un trou cylindrique et lisse.

» En résumé, ces expériences indiquent, contrairement à ce qui était admis jusqu'ici :

- » 1° Que l'effort maximum dans le poinçonnage est indépendant du jeu dans les conditions habituelles de la pratique industrielle;
- » 2° Que le jeu est fonction de l'épaisseur du métal à poinçonner et non pas du diamètre du poinçon;
- » 3° Que ce jeu est aussi fonction de l'allongement du métal mais dans une moindre proportion;
- » 4° Que ce jeu doit être environ d'un cinquième de l'épaisseur du métal à poinçonner.

» Pour obtenir un poinçonnage parfait, il faut remplir les conditions suivantes :

- » 1° Ne pas détériorer le métal;

» 2° Obtenir un trou cylindrique et lisse comme celui que produit le forage à la mèche.

» La première condition est satisfaite si le jeu entre le poinçon et la matrice est suffisant, mais alors le trou poinçonné est conique; pour le rendre cylindrique il suffit de raboter ou de mortaiser en plusieurs passes prenant chacune à la fois une faible épaisseur du métal.

» Or, pour l'économie du travail, toutes ces opérations peuvent être faites d'un seul coup de poinçon; il suffit de donner à cet organe la forme indiquée par la *fig. 4.* »

CHIMIE. — *Propriétés de l'acide carbonique solide.*

Note de MM. **P. VILLARD** et **R. JARRY.**

« En raison du désaccord qui existe entre les résultats publiés par divers auteurs au sujet de la neige carbonique, nous avons pensé qu'il y avait intérêt à reprendre l'étude d'un aussi puissant agent de réfrigération. Pour éviter toute complication dans les expériences, nous avons mesuré les températures simplement au moyen d'un thermomètre à toluène vérifié avec soin.

» *Point de fusion et propriétés optiques de l'acide carbonique solide.* — De l'acide carbonique sec a été distillé et solidifié dans un large tube refroidi, suivant l'axe duquel était suspendu le thermomètre. L'appareil ayant été purgé d'air, le tube a été réchauffé lentement dans une enceinte close. Bientôt la fusion a eu lieu, durant laquelle la température s'est maintenue pendant près de 20^m à $-56^{\circ},7$. Un manomètre relié au tube indiquait en même temps une pression invariable de 5^{atm},1.

» Après fusion presque totale, la température et la pression s'étant élevées, le tube a été refroidi et la solidification observée. Elle a été accompagnée, comme la fusion, d'un arrêt du thermomètre à $-56^{\circ},7$ et du manomètre à 5^{atm},1.

» Ainsi l'acide carbonique cristallisé fond à $-56^{\circ},7$ sous une pression de 5^{atm},1. C'est à peu près ce qu'avait trouvé Faraday.

» La neige carbonique, préparée de la manière ordinaire, puis enfermée dans un tube semblable au précédent a donné sensiblement les mêmes résultats.

(¹) Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

» Nous n'avons eu aucune correction à faire subir à la température observée; l'expérience était réglée de telle sorte que le thermomètre n'eût pas de colonne émergente et la pression ne modifiait les indications de l'instrument que d'une quantité inférieure à $0^{\circ},1$.

» Les cristaux d'acide carbonique, simplement déposés sur une lame de verre ont pu être facilement examinés au microscope : ils se sont montrés absolument sans action sur la lumière polarisée.

» *Température de l'acide carbonique solide à l'air libre.* — Fondant sous une pression de $5^{\text{atm}},1$, l'acide carbonique ne peut exister sous la pression ordinaire qu'à l'état gazeux ou à l'état solide, hormis le cas de surfusion. De plus, l'acide solidifié exposé en vase ouvert doit de lui-même prendre la température pour laquelle la force élastique de la vapeur émise est égale à la pression extérieure. C'est ce qui arrive, en effet, et, à l'air libre, l'acide carbonique cristallisé ou neigeux se maintient à une température constante de -79° . Les variations de la pression atmosphérique sont en général trop faibles pour modifier sensiblement cette température. Mais il importe de protéger le thermomètre contre le rayonnement des objets extérieurs. Cette cause d'erreur est très facile à mettre en évidence; nous l'avons évitée en mettant la neige carbonique dans un tube en verre de 35^{mm} de diamètre, argenté extérieurement et placé dans une enceinte portant un revêtement métallique intérieur; nous avons, de plus, fait le vide dans cette enceinte, à l'exemple des physiciens anglais, afin de supprimer tout apport de chaleur par convection.

» Nous avons ensuite vérifié qu'à -79° la vapeur émise par la neige possède une force élastique précisément égale à la pression extérieure.

» Ainsi, le point d'ébullition de l'acide carbonique solide sous la pression atmosphérique est situé à -79° . Regnault avait trouvé $-78^{\circ},16$ au moyen du thermomètre à air ⁽¹⁾, et Pouillet -79° .

» En présence de ce résultat, nous ne pouvons nous ranger à l'opinion des physiciens, qui attribuent à la neige carbonique exposée en vase ouvert une température de -60° . La force élastique de la vapeur émise étant alors d'environ 4^{atm} , un pareil fait serait contraire aux lois de l'ébullition.

» *Mélanges réfrigérants.* — Contrairement à ce qui a été affirmé, l'éther mélangé à la neige carbonique n'en abaisse pas la température:

» Quelle que soit la manière dont on fait le mélange, la température

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXVI, p. 259.

minima est atteinte seulement quand il y a excès de neige ou d'acide cristallisé, et ne dépasse pas -79° . L'ébullition de l'acide carbonique continue à se produire dans l'éther, et, conformément aux lois connues, s'arrête si l'on refroidit le mélange, ou si l'on ferme le tube qui le contient; dans ce cas, la température s'élève, puis redescend à -79° quand on ouvre à nouveau le tube. Il faut donc attribuer le froid obtenu au fait que la neige est froide et qu'elle tend à se maintenir à son point d'ébullition. Si le refroidissement de l'éther provenait d'un phénomène de dissolution, il serait maximum au moment de la saturation, ce qui n'est pas. D'ailleurs, l'effet thermique résultant de la dissolution de l'acide carbonique est tellement faible que, pour le constater, il faut refroidir préalablement l'éther à -79° ; l'addition d'une petite quantité de neige dans ce liquide non saturé et déjà froid produit alors un abaissement de température de 1° environ.

» Le chlorure de méthyle se comporte tout autrement : à partir de -65° la neige carbonique s'y dissout sans dégagement gazeux, et, au moment où la saturation est atteinte, le thermomètre marque -85° . L'abaissement de température est bien dû à la dissolution de la neige puisqu'il ne se dégage pas de gaz et que la température finale est inférieure à -79° . Dans ces conditions, un excès d'acide carbonique sera nuisible puisqu'il se comportera comme un corps inerte plus chaud que le mélange; c'est en effet ce que nous avons constaté.

» Au moyen d'un courant d'air sec on peut facilement abaisser à -90° la température de ces mélanges.

» *Température de la neige carbonique dans le vide.* — Nous avons mis environ 120^{gr} de neige dans un cylindre en toile métallique fermé par une plaque de liège à une extrémité. Un thermomètre était placé au centre de la neige. Le tout était installé sous la cloche d'une machine pneumatique à côté d'un petit manomètre. Un fil de cuivre pénétrait dans la cloche en traversant un bouchon et permettait de soulever le thermomètre au moment des lectures. Enfin, un grand flacon rempli de potasse en fragments était intercalé entre la machine et le récipient.

» Le vide s'est fait avec la plus grande facilité et en quinze minutes le thermomètre est descendu à -115° ; peu après il marquait -125° , la pression étant alors de 5^{mm} de mercure. Cette température a pu être maintenue pendant près de trois heures; la neige carbonique ne se vaporisant qu'avec une extrême lenteur dans ces conditions : à la fin de l'expérience il en restait encore 60^{gr}.

» Ce résultat est peu différent de celui qu'avait obtenu M. Pictet dans ses expériences sur la liquéfaction de l'oxygène. On voit qu'il est possible de réaliser cette liquéfaction sans autre réfrigérant que la neige carbonique et avec les ressources ordinaires d'un laboratoire. Nous nous proposons de faire cette expérience, en raison de l'intérêt qu'elle présente au point de vue de la technique expérimentale. »

CHIMIE. — *Sur une formule de M. Guye.* Note de M. A. COLSOX, présentée par M. Henri Moissan.

« L'une des deux conclusions du travail de MM. Guye et Jordan sur les éthers des acides oxybutyriques inséré aux derniers *Comptes rendus*, p. 1274, est ainsi énoncée :

» Si l'on s'en tient au schéma du tétraèdre régulier et à l'hypothèse des masses occupant les quatre sommets de ce tétraèdre, les corps de la série I devraient être dextrogyres (ils sont lévogyres); d'autre part, les corps de la série II devraient être lévogyres jusqu'au terme butyryle (ils sont dextrogyres)... Nos observations démontrent que ces conditions sont imparfaitement remplies; la formule simplifiée du produit d'asymétrie est donc insuffisante dans la plupart des cas ci-dessus.

» Cette insuffisance du tétraèdre régulier et de la formule simplifiée qui en résulte a déjà été démontrée dans plusieurs Notes que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie.

» Dès 1892 (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 175), j'opposais l'anhydride acétyltartrique et les acétyltartrates métalliques aux tartrates métalliques cités par M. Guye à l'appui de sa formule. A ces exceptions j'ai ajouté (*Comptes rendus*, t. CXV, p. 729) les sels de diamines non dissociables par l'eau; puis (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 818) les éthers maliques. Dans le même volume (p. 319) l'étude des *variations du pouvoir rotatoire sous l'influence de la température* m'apportaient des preuves d'une autre nature contre la formule de M. Guye. En effet, l'échantillon même d'éther d'isobutylamyle qui avait servi à ce savant changeait de signe par refroidissement. M. Ramsay a démontré, depuis, que cet éther ne subissait aucune condensation moléculaire dans les conditions de mes expériences.

» Les énormes variations que subissent les pouvoirs rotatoires de certains corps sous l'action de la température montrent combien les déterminations de M. Guye sont mal définies. De plus, il y a lieu de penser que certains nombres changeraient de signe, si l'on remplaçait la lumière jaune

par d'autres radiations; car le sens des variations du pouvoir rotatoire, quand on passe d'une radiation à une autre, n'est pas le même pour tous les corps : j'ai en effet déterminé vers 15° les pouvoirs rotatoires consignés dans le Tableau ci-dessous, la longueur observée étant 0^m, 20.

	Raie D.	Vert thallium.	Rouge strontium.	
Oxyde de méthyl-amyle.....	20	10	»	décroit
» iso-amyle.	41	65	45	croît
» iso-butyl-amyle...	14	24	»	croît
Acétate d'amyle.....	63	»	54	décroit

» Je persiste donc à penser que non seulement la formule simplifiée de M. Guye n'est pas fondée, mais que le sens du pouvoir rotatoire ne sera pas indiqué d'une façon satisfaisante par une formule basée uniquement sur des hypothèses chimiques.

» D'ailleurs, l'hypothèse fondamentale sur laquelle M. Guye appuie ses propres hypothèses me semble peu probable. Elle consiste à subdiviser les molécules actives en quatre masses matérielles (dont la disposition forme nécessairement un tétraèdre puisqu'il s'agit de corps dans l'espace) : ces quatre masses fixées aux sommets du tétraèdre sont sans action les unes sur les autres, et ont pour centre de gravité et d'attraction un atome de carbone dont la masse est généralement plus petite que celle de l'une des quatre masses fondamentales. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les alcools dérivés d'un térébenthène droit, l'eucalyptène.* Note de MM. G. BOUCHARDAT et TARDY.

« M. Voiry, par un travail étendu sur diverses essences d'Eucalyptus, a fait connaître la présence de petites quantités d'un térébenthène fortement dextrogyre, dans l'essence d'*Eucalyptus globulus*, distillée dans le midi de la France. Nous avons cherché à produire un certain nombre de dérivés de ce carbure, pour les comparer à ceux déjà obtenus par l'un de nous avec le térébenthène gauche.

» Deux échantillons différents, provenant de résidus d'extraction d'eucalyptol, nous ont fourni, après de très nombreuses rectifications, un même produit ayant à peu près le même pouvoir rotatoire. Déviations sous 10^{cm} d'épaisseur, égales à + 34° 10' et à + 33° 40'. Par contre, un troisième

échantillon de carbure donné comme produit, de même, par l'*Eucalyptus globulus* de Provence, était presque entièrement inactif : $\alpha_D = + 34'$ pour $l = 10$. Nous estimons que les distillateurs doivent confondre sous le nom d'*Eucalyptus globulus* des variétés presque identiques dont l'une, la plus répandue, renferme du térébenthène droit, l'autre, soit un térébenthène lévogyre qui, par son mélange avec le précédent, fournit un produit à déviation intermédiaire ; soit un térébenthène inactif que l'étude des dérivés nous a fait reconnaître être un inactif par compensation.

» Le térébenthène droit de l'*Eucalyptus* a rigoureusement les propriétés du térébenthène gauche de l'essence du pin des Landes. Il bout de 156° à 157° ; sa densité à 0° a été trouvée par nous de 0,870, à 18° de 0,865.

» Mais la déviation imprimée par une colonne de 5^{cm} est de $16^\circ 70'$ à la température de 15° , ce qui donne un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = + 39^\circ.$$

» M. Riban donne le nombre $- 40^\circ 30'$ pour pouvoir rotatoire du térébenthène gauche. Nous avons transformé ce carbure en terpilénol dextrogyre par l'action à froid de l'acide formique cristallisable, qui, d'après M. Lafont, a transformé le térébenthène gauche presque intégralement en formiate terpilénique lévogyre.

» Le formiate dextrogyre obtenu par nous, saponifié, fournit à la distillation dans le vide une huile cristallisant par le refroidissement. Le terpilénol $C^{20}H^{18}O^2$ ainsi préparé a toutes les propriétés de celui dérivé du térébenthène gauche. Il cristallise en volumineux cristaux de ses solutions étherées ; il fond à 33° - 34° . Il a l'odeur spéciale de muguet ou de lilas commune à ses congénères. Il bout vers 218° en se décomposant, etc. Mais son pouvoir rotatoire est dextrogyre, $[\alpha]_D = + 88^\circ$. Nous avons de même préparé les bornéols et isobornéols ou fenchols de l'eucalyptène droit en chauffant ce carbure avec l'acide benzoïque à 150° . Une partie du térébenthène s'est transformée en un terpilène ou citrène dextrogyre ; une autre a fourni les éthers benzoïques d'un dextrobornéol et d'un isomère optique de l'isobornéol ou fenchol.

» Le bornéol droit obtenu dans cette action présente des particularités optiques que nous n'avons observées que rarement à ce degré dans les autres bornéols synthétiques préparés par nous. Après purification par de nombreuses cristallisations à l'éther de pétrole et au sulfure de carbone, il fond et bout aux environs de 213° .

» Il ne possède qu'un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 18^\circ 40'$, alors que le

camphre qui en dérive a un pouvoir rotatoire de $+31^{\circ}$ pour les solutions au dixième. Le rapport de ces deux nombres s'éloigne très notablement du quotient $\frac{37}{42}$ qui représente le rapport des pouvoirs rotatoires du camphre des Laurinées et du bornéol du Driobalanops. Notre produit de synthèse devait renfermer l'isomère particulier découvert par de Montgolfier, dont le pouvoir rotatoire est réversible. Nous en avons opéré la rétrogradation en chauffant pendant vingt-quatre heures notre bornéol avec l'acide benzoïque de façon à l'éthérifier en partie.

» Le bornéol total récupéré après saponification avait un pouvoir rotatoire plus élevé $[\alpha]_D = +25^{\circ}40'$. Un second traitement à l'acide benzoïque n'a plus fait gagner que $10'$, soit $[\alpha]_D = +25^{\circ}50'$; le bornéol régénéré donnant toujours un camphre de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +30^{\circ}50'$ à $+31^{\circ}$.

» Le camphre oxydé par l'acide nitrique nous a donné un acide camphorique particulier que nous avons reconnu être un mélange d'acide camphorique ordinaire et d'acide racémo-camphorique $C^{20}H^{16}O^3$. L'acide dextro-camphorique, le plus abondant des deux, est assez soluble dans l'eau comme celui des Laurinées. Il fond à 181° ; son pouvoir rotatoire en solution alcoolique est $[\alpha]_D = +44^{\circ}$.

» Le second acide, très peu soluble dans l'eau, en cristaux grenus, a un pouvoir rotatoire nul; $[\alpha]_D = +12'$, en solution alcoolique. Son point de fusion est situé à $203-204$ degrés. Il fournit un anhydride peu soluble dans l'éther, fondant à 223 degrés et dont les cristaux sont identiques à ceux de l'anhydride racémo-camphorique ordinaire, mélange des anhydrides droits et cyanures ordinaires. Il nous paraît que le bornéol obtenu par nous dans cette expérience renfermait du bornéol droit en excès avec du bornéol gauche normal et du bornéol gauche à pouvoir rotatoire instable de de Montgolfier.

» Le plus souvent dans l'action des acides sur les térébenthènes actifs on n'obtient qu'un bornéol actif mélangé de racémique ordinaire.

» Le fenchol ou isobornéol $C^{20}H^{18}O^2$, qui prend naissance avec les bornéols précédents et que nous avons isolé par une série de distillations et de cristallisations, bout à $198^{\circ}-200^{\circ}$. Il fond vers 45° ; il a toutes les propriétés de l'isobornéol préparé avec le térébenthène gauche. Seulement il est lévogyre, son pouvoir rotatoire étant égal à -10° ou $-10^{\circ}20'$, de sens inverse de celui de son isomère et de valeur sensiblement égale en grandeur absolue. Il fournit un camphre liquide à 15° , solide à 0° , fortement dextrogyre, et qui paraît identique avec le camphre anisique de Landolph ou la fenchone de Wallach.

» Le térébenthène droit fournit, comme on le voit, une série d'alcools et de camphres analogues à ceux fournis par le térébenthène gauche ayant des pouvoirs rotatoires de grandeur identique, de sens inverse. Tous ces dérivés existent dans certains produits élaborés par des végétaux.

» L'eucalyptène inactif ou peu actif a des propriétés identiques aux térébenthènes actifs. Il nous a fourni du bornéol racémique, du camphre inactif, de l'acide camphorique racémique fondant à 203°-204°, de l'anhydride camphorique racémique fusible à 223°, ce qui nous conduit à admettre qu'il est un carbure racémique vrai.

» Il nous a fourni de même un isobornéol ou fenchol inactif et un camphre liquide racémique ainsi qu'un terpinol inactif. Ce dernier paraît être identique avec le terpinol dérivé de la terpine.

» L'étude attentive des dérivés des divers térébenthènes naturels à pouvoirs rotatoires divers permettra vraisemblablement d'établir que les carbures ne sont que des mélanges de deux térébenthènes actifs droit et gauche se rencontrant souvent en proportion variable. Tel est le cas du térébenthène de l'essence américaine. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des aldéhydes non saturées de la série grasse avec la diméthylcétone; synthèse d'hydrocarbures aromatiques.* Note de MM. PH. BARBIER et L. BOUVEAULT, présentée par M. Friedel.

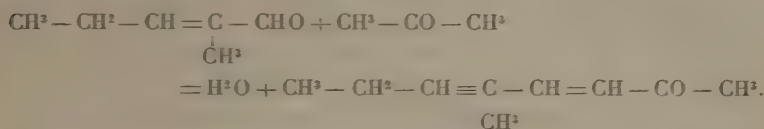
« Nous avons montré, dans deux précédentes Notes, que les aldéhydes grasses saturées se condensent avec la diméthylcétone pour donner des acétones non saturées à une double liaison; on sait, d'autre part (Tiemann), qu'une aldéhyde à deux liaisons éthyléniques, le lémonal (citrал), se condense aussi avec la diméthylcétone en fournissant une acétone à trois doubles liaisons (pseudoionone); on pouvait donc espérer, à l'aide d'aldéhydes à une liaison éthylénique et de la diméthylcétone, obtenir des acétones à deux doubles liaisons (diénones). L'expérience a confirmé cette prévision.

» Dans ce Mémoire, nous nous proposons de donner la préparation de deux de ces acétones et leur transformation en deux hydrocarbures aromatiques par voie de déshydratation.

» *Condensation de la méthyléthylacroléine avec l'acétone.* — La méthyléthylacroléine (méthyl-2-pentène-2-al-1) ⁽¹⁾ réagit aisément sur l'acétone

(¹) HOPPE, *Monat. f. Chem.*, t. IX, p. 637.

en présence de la soude diluée. 100^{cc} de cette aldéhyde, mélangés à 100^{cc} de diméthylcétone, sont introduits dans 1^{litre} d'eau et le tout est additionné de 50^{cc} de soude à 10 pour 100. Après vingt-quatre heures de contact avec agitations fréquentes, l'odeur de la méthyléthylacroléine ayant disparu, on met fin à l'opération en neutralisant la liqueur. Le produit décanté, lavé et rectifié dans le vide, fournit la méthyl-5-octadiène-3,5-one-2 qui a pris naissance conformément à l'équation

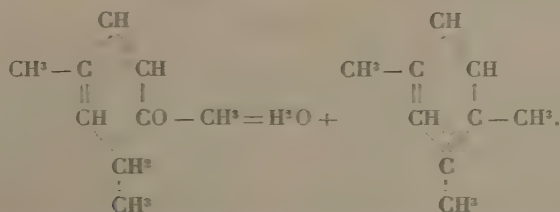


La méthyloctadiénone est un liquide incolore, mobile, d'une odeur faiblement aromatique bouillant à 97° sous 8^{mm}; $d_4^{20} = 0,9170$.

» L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouv.		Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O.
C.....	78,26	C.....	78,26
H.....	10,17	H.....	10,14

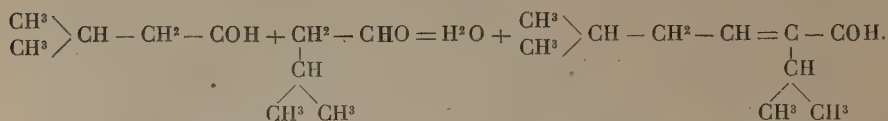
» Traitée à l'ébullition par son poids de chlorure de zinc, elle perd H²O et se change en pseudocumène,



» Pour caractériser ce dernier, nous avons préparé son dérivé trinitré qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fond à 184° (le trinitropseudocumène fond à 185°). Le rendement en pseudocumène est mauvais, ce qui est dû à l'action décomposante du chlorure de zinc sur les carbures aromatiques naissants.

» Condensation de l'*α*-isopropyl-β-isobutylacroléine avec la diméthylcétone. — Nous avons obtenu cette aldéhyde incomplète, homologue supérieur de la précédente, par condensation de l'isovaleraldéhyde dans les mêmes con-

ditions que celles qui servent à la préparation de la méthyléthylacroléine



» Le diméthyl 2.6-heptène-3-méthylal-3, séparé des autres produits de condensation par rectification dans le vide, bout à 73° sous 6^{mm}. Il constitue un liquide incolore à odeur à la fois valérique et étherée. Nous avons des raisons de croire que le corps que nous avons obtenu dans ces conditions diffère de tous ceux qui ont été obtenus jusqu'à présent par condensation de l'aldéhyde isovalérique. Nous nous sommes assurés de sa fonction en préparant son oxime et le nitrile correspondant.

» L'oxime est un liquide huileux, incolore, bouillant à 115° sous 8^{mm}, $d_0 = 0,9147$. L'analyse a fourni les chiffres suivants :

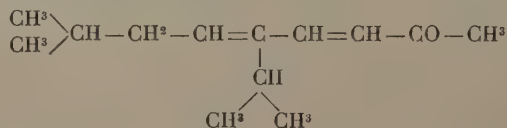
	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ AzO.
C.....	71,65	C.....	71,01
H.....	11,39	H.....	11,24
Az.....	8,74	Az.....	8,28

» Cette oxime, déshydratée par l'anhydride acétique, fournit un nitrile C¹⁰H¹⁷Az, constituant un liquide incolore très mobile, à odeur pénétrante, bouillant à 88°-89° sous 8^{mm}.

$$d_0 = 0,8637.$$

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁷ Az.
C.....	79,64	C.....	79,47
H.....	11,77	H.....	11,26
Az.....	8,98	Az.....	9,27

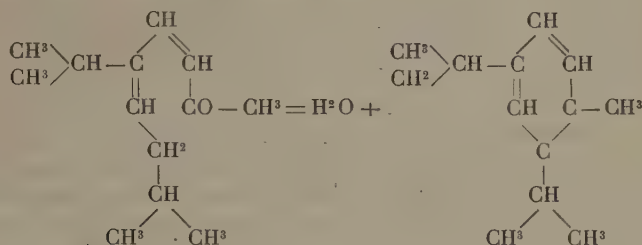
» Cette aldéhyde a été condensée avec l'acétone en suivant la méthode employée à propos de la méthyléthylacroléine. Nous avons obtenu un liquide légèrement huileux, d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 123°-125° sous 6^{mm}. Sa constitution



en fait la méthyl-8-isopropyl-5-nonadiène-3.5-one-2; sa composition a été établie par l'analyse.

	Trouvé.		Calculé pour C ¹³ H ²⁰ O.
C	79,60	C	80,43
H	11,25	H	11,34

» Ce produit, traité par le chlorure de zinc, perd une molécule d'eau en donnant naissance à un carbure aromatique, le métaisopropylcymène (2.4-diisopropyltoluène)



liquide dont l'odeur rappelle beaucoup celle du cymène et qui bout aux environs de 220°.

$$d_0 = 0,880.$$

	Trouvé.		Calculé pour C ¹³ H ²⁰ .
C	88,17	C	88,64
H	11,90	H	11,37

» Cet hydrocarbure prend naissance avec un rendement bien meilleur que ne le fait le pseudocumène dans la réaction précédente; il se forme cependant en même temps que lui, et par suite de décomposition partielle du cymène, dont il est difficile de le purifier complètement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons doubles des nitriles appartenant à la série grasse et à la série aromatique avec le chlorure d'aluminium.* Note de M. G. PERRIER, présentée par M. Friedel.

« Les nitriles, comme beaucoup d'autres corps déjà signalés dans des Communications précédentes, possèdent la propriété de se combiner au chlorure d'aluminium anhydre; mais, tandis que jusqu'à présent les corps étudiés ne m'avaient donné qu'une seule combinaison, j'ai pu en isoler

trois différentes avec chacun des nitriles étudiés, leur composition dépendant du mode opératoire employé.

» MÉTHANE-NITRILE (ACIDE CYANHYDRIQUE). — 1° *Sans dissolvant*. — Lorsqu'on projette dans de l'acide cyanhydrique anhydre, maintenu à 0°, du chlorure d'aluminium bien pulvérisé, ce dernier se dissout en grande quantité avec dégagement de chaleur et il se forme bientôt une masse pâteuse blanche. Si l'on essore cette substance dans l'air sec entre deux plaques de porcelaine poreuse, on obtient une poudre blanche formée de petits cristaux microscopiques. L'essorage doit être aussi complet que possible et effectué rapidement, car en présence d'acide cyanhydrique en excès, la combinaison se détruit brusquement avec dégagement de chaleur et polymérisation de l'acide. Les cristaux obtenus, très altérables à l'air humide, sont insolubles dans le sulfure de carbone et la ligroïne. Projetés dans l'eau, ils se décomposent vivement en régénérant l'acide cyanhydrique. L'analyse leur assigne la formule Al^3Cl^6 , 4HCaz .

» 2° *En présence de sulfure de carbone*. — Si le nitrile est dilué dans du sulfure de carbone maintenu à 14-15°, le chlorure d'aluminium se transforme en une poudre blanche. Cette poudre blanche, privée du sulfure de carbone au sein duquel elle a pris naissance, est cristalline et très altérable à l'air humide. Projetée dans l'eau, elle se dissout avec dégagement de chaleur; l'acide cyanhydrique et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié sont régénérés. L'analyse de ce composé conduit à la formule Al^2Cl^6 , 2HCaz .

» ÉTHANE-NITRILE (ACÉTONITRILE). — 1° *Sans dissolvant*. — Le chlorure d'aluminium anhydre se dissout en assez grande quantité dans l'acétonitrile. Il se produit une réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur et le nitrile entre en ébullition; lorsque le chlorure ne semble plus se dissoudre, on abandonne la liqueur au repos et la combinaison formée se dépose en cristaux plus ou moins volumineux. Ceux-ci, essorés entre deux plaques de porcelaine poreuse, sont incolores lorsqu'ils viennent d'être préparés, mais, abandonnés dans l'air sec, ils perdent du nitrile et deviennent opaques et blancs. Ils fondent vers 50°-55° et le liquide résultant se décompose vers 60°. Le sulfure de carbone, le tétrachlorure et la ligroïne ne les dissolvent pas. L'air humide les altère et l'eau les décompose vivement en régénérant l'éthane-nitrile. L'analyse leur assigne la formule Al^2Cl^6 , $4\text{CH}^3 - \text{CAz}$.

» 2° *En présence de sulfure de carbone*. — Si l'on répète la même expérience en présence du sulfure de carbone, on obtient, après deux heures environ d'ébullition à reflux et refroidissement de la liqueur, une poudre blanche cristalline très peu soluble dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure et la ligroïne. Cette poudre blanche, qui répond à la formule Al^2Cl^6 , $2\text{CH}^3 - \text{CAz}$, fond à 104°-105°, et le liquide résultant se décompose vers 110°. Très altérable à l'air humide, elle est décomposée violemment par l'eau avec régénération d'acétonitrile.

» 3° *Action de la chaleur sur les composés précédents*. — Lorsqu'on chauffe dans une petite cornue l'une ou l'autre des deux combinaisons précédentes, elles se décomposent en perdant du nitrile que l'on peut recueillir et caractériser. L'action de la chaleur se poursuivant au delà de 360°, il passe à la distillation, avec une légère décomposition, un liquide limpide se prenant immédiatement en une masse grise cristalline. Dans la cornue reste un mélange de charbon et d'alumine. Le produit cristallisé obtenu, altérable à l'air humide, insoluble dans le sulfure de carbone et la ligroïne,

fond à 145°-149°. L'eau le décompose avec mise en liberté d'éthane-nitrile et l'analyse lui assigne la formule $\text{Al}^2\text{Cl}^6, \text{CH}^3 - \text{CAz}$.

» Ce composé, déjà signalé par M. Genvresse ⁽¹⁾, n'avait pas été obtenu cristallisé par ce chimiste.

» PROPANE-NITRILE (NITRILE PROPIONIQUE). — Le propane-nitrile seul, traité par le chlorure d'aluminium dans les mêmes conditions que l'éthane-nitrile, donne une combinaison double, de la formule $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 4\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CAz}$. Cette combinaison cristallisée en tables hexagonales, insolubles dans le sulfure de carbone et altérables à l'air humide, fond à 58°-60° en un liquide se décomposant vers 80°. Projetée dans l'eau, elle régénère le propane-nitrile.

» En présence du sulfure de carbone, le composé qui se forme a pour formule $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{C}^2\text{H}^5\text{CAz}$. Il se dépose, tantôt sous la forme d'une poudre blanche cristalline, tantôt en fines aiguilles très altérables à l'air humide, insolubles dans le tétrachlorure de carbone, décomposables par l'eau avec régénération du propane-nitrile et fondant à 70°-80°.

» Les deux combinaisons précédentes, chauffées dans une cornue bien sèche, se décomposent, perdent du propane-nitrile, puis laissent distiller, avec une légère décomposition, au-dessus de 360°, un liquide sirupeux se prenant dans le col de la cornue en une masse cristalline grise. Ce produit, altérable à l'air humide, insoluble dans le sulfure de carbone et décomposable par l'eau avec régénération de propane-nitrile, répond à la formule $\text{Al}^2\text{Cl}^6, \text{C}^2\text{H}^5 - \text{CAz}$ et fond à 95°.

» BENZÈNE-MÉTHYL-NITRILE (CYANOBENZÈNE, BENZONITRILE). — Le benzonitrile seul donne, comme les nitriles précédents, avec le chlorure d'aluminium un composé bien cristallisé, $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 4\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CAz}$, altérable à l'air humide et fondant à 75°. Il est insoluble dans le sulfure de carbone et régénère le benzonitrile lorsqu'on le traite par l'eau.

» En présence de sulfure de carbone le produit obtenu répond à la formule $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 2\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CAz}$. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, ou de longues aiguilles incolores devenant opaques dans l'air sec. Ces aiguilles, très altérables à l'air humide, légèrement solubles dans le sulfure de carbone et décomposables par l'eau, fondent à 85°.

» Soumis à la distillation, les deux composés précédents, après avoir perdu du benzonitrile, fournissent, au-dessus de 360°, un liquide brunâtre se solidifiant par refroidissement en une masse à texture cristalline, insoluble dans le sulfure de carbone, altérable à l'air humide, décomposable

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 341.

par l'eau et fondant à 103°-105°. Ce corps répond à la formule



» **CYANOGENE.** — Lorsqu'on fait passer à froid un courant de cyanogène sec sur du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, ce dernier blanchit à la surface. Si l'on élève légèrement la température, tout le chlorure brunit fortement et se liquéfie; il y a combinaison avec un dégagement de chaleur assez considérable. Par refroidissement le produit se solidifie en une masse noire résineuse, qui ne m'a pas paru présenter des garanties de pureté suffisantes pour être soumise à l'analyse. Traitée par l'eau, cette matière se décompose avec violence et formation d'une poudre brune (probablement du paracyanogène).

» La même expérience effectuée en présence de sulfure de carbone porté à 15° ou 20° donne une poudre blanche insoluble, de sorte que la réaction est très incomplète. Décomposée par l'eau, cette poudre laisse percevoir une odeur de cyanogène.

» Ces deux expériences ne sont pas aussi nettes que les précédentes; elles démontrent cependant que le cyanogène donne avec le chlorure d'aluminium des combinaisons probablement analogues à celles que fournissent les autres nitriles.

» Il est permis de supposer que ces combinaisons prennent naissance, comme produits intermédiaires dans la méthode de préparation des nitriles indiquée par M. Desgrez par fixation directe du cyanogène sur les hydrocarbures aromatiques.

» **CHLORURE DE CYANOGENE LIQUIDE.** — Le chlorure de cyanogène liquide maintenu à 0° dissout abondamment le chlorure d'aluminium et donne une liqueur sirupeuse cristallisant difficilement. Elle représente une dissolution de la combinaison de chlorure de cyanogène avec le chlorure d'aluminium à l'état de sursaturation; si on l'abandonne en effet à elle-même en la refroidissant convenablement, elle se prend subitement en cristaux incolores, mais la chaleur produite décompose presque immédiatement la masse tout entière avec explosion et formation de chlorure de cyanogène solide, qui se sublime sur les parois du col du ballon renfermant la liqueur primitive (1). »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de l'air sur le moût de raisin.* Note de M. V. MARTINAND, présentée par M. Aimé Girard.

« On sait, d'après les travaux de M. Pasteur, que les réactions qui accompagnent le vieillissement du vin, insolubilisation partielle de la matière colorante et développement du bouquet, sont dues à l'action de l'oxygène

(1) Travail fait au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Caen.

de l'air. Ces réactions portent à la fois sur les éléments du moût laissés intacts par la fermentation, sur ceux qu'elle a modifiés profondément, et sur ceux nés de cette modification, tels que l'alcool, les éthers, certains acides, etc. Il m'a paru intéressant de suivre l'action de l'air seulement sur les éléments constitutifs du moût, tel qu'on l'obtient en pressurant énergiquement les raisins, et à l'abri de toute fermentation.

» Dans ce but, du moût de raisin noir plus ou moins coloré par la matière rouge, soluble dans l'eau qui l'accompagne, est additionné d'un antiseptique pour arrêter la fermentation, ou seulement refroidi à une température assez basse pour qu'elle ne se produise pas. La température de réfrigération à atteindre varie avec la nature des raisins : le moût provenant des variétés du Midi peut être refroidi autour de 15° C., tandis que celui provenant du Pinot et du Gamay, qui donne, comme je l'ai montré (1), du vin riche en azote et en acide phosphorique, substances qui favorisent la fermentation à basse température, doit être refroidi autour de 10° C. On fait ensuite barboter de l'air dans le moût, ou on l'expose à l'air en couches minces. Au bout d'un temps variant entre quelques minutes et plusieurs heures, la matière colorante s'oxyde et devient totalement insoluble. Le liquide surnageant est incolore ou très faiblement coloré. La réaction est plus rapide encore par l'agitation du liquide. La lumière solaire l'active très peu. L'acide tartrique a une action retardatrice plus grande qu'une quantité correspondante d'acide malique. Les alcalis, au contraire, accélèrent cette oxydation. Le dépôt de matière colorante varie avec la nature du raisin; d'abord rouge, il passe plus ou moins vite au rouge brique et au jaune plus ou moins brun.

» De toutes les variétés de raisins essayées, le Pinot, le Gamay, la Petite Syraha sont celles dont le moût s'oxyde le plus rapidement; au bout de dix minutes, la matière colorante se précipite. La Mondeuse, le Montmeillan, la Carrignane, le Pelossard, l'Aramon, l'Othello, l'Isabelle, et quelques variétés de l'Isère : le Martelet, la Bétarde longue, le Grand Noir se décolorent moins rapidement; ce n'est parfois qu'au bout de vingt-quatre heures que la décoloration est complète. Quant aux raisins comme le Petit Bouschet, le Gamay teinturier, l'Alicante Bouschet, dont la chair laisse écouler un liquide coloré, ils ne sont jamais complètement décolorés par l'oxydation, quoiqu'une partie de leur matière colorante se précipite assez rapidement.

» L'oxydation se continue sur les autres éléments du moût, une fois la totalité de la matière colorante précipitée : le liquide incolore ou faiblement coloré en jaune acquiert une coloration jaune, très intense avec le Pinot, le Gamay, le Montmeillan, et beaucoup plus faible avec les autres variétés.

» L'action de l'air se continuant sur le moût, celui-ci prend un bouquet particulier intermédiaire entre celui de Rancio et celui qui caractérise les vins de Madère. Ce bouquet est plus marqué sur le Pinot et le Gamay que sur tous les autres cépages. Quelques variétés ne donnent qu'une odeur rappelant celle d'une décoction de tannin. Ce bouquet n'est pas stable, une oxydation plus prolongée en diminue l'intensité et le modifie : ainsi le bouquet qu'acquiert le moût de Pinot se modifie au bout de quelques

(1) *Étude sur la fermentation alcoolique du vin*, Baudry et Cie, 1893.

jours, et l'on perçoit très nettement une odeur de vanille; puis ces parfums diminuent rapidement d'une façon très notable.

» Les moûts des raisins du type du Petit-Bouschet qui ne se décolorent qu'imparfaitement, donnent, par une oxydation prolongée, des bouquets particuliers : l'Alicante Bouschet et le Gamay teinturier prennent un parfum marqué de Rancio.

» Je n'ai pas recherché si l'oxydation de la matière colorante se fait simplement par l'action directe de l'oxygène sur les divers éléments du moût, ou par une diastase qui agirait comme celle signalée par M. Lindet dans le moût de pommes. Si l'on assimile les phénomènes que j'ai décrits, comme il semble qu'il y a lieu de le faire, à ceux du vieillissement du vin, on doit écarter l'idée d'une diastase intermédiaire, car on sait que les vins chauffés à 60 degrés de température conservent cette faculté de s'oxyder à l'air, et qu'à cette température cette diastase peut être détruite.

D'autre part, les observations que j'ai faites me portent à ne pas rejeter *a priori* toute hypothèse en faveur de la présence d'une diastase dans ces réactions. Des expériences ultérieures me permettront d'élucider cette question.

» De ces observations on peut tirer les conclusions suivantes :

» 1° De tous les éléments du moût, le plus oxydable est la matière colorante rouge soluble ;

» 2° Dans les raisins du type du Petit-Bouschet, il existe une matière colorante, oxydable par l'air, et une qui l'est moins ou pas du tout, et qui n'empêche pas l'action de l'air de se poursuivre sur les autres éléments du moût ;

» 3° Le bouquet du vin est non seulement dû aux bouquets qui existent tout formés dans le raisin, à ceux développés pendant la fermentation, mais aussi, pour quelques variétés, à l'oxydation des éléments contenus dans le moût ;

» 4° La coloration des vins blancs et leur goût de madère sont dus à une oxydation du moût et ne proviennent pas de la fermentation ;

» 5° Il est possible de préparer des vins blancs avec des raisins noirs en extrayant la totalité du liquide qu'ils peuvent donner, et soumettant celui-ci aux opérations suivantes avant de le faire fermenter : refroidissement pour arrêter la fermentation, aération pour précipiter la matière colorante, et enfin filtration du liquide pour empêcher une recoloration pendant la fermentation. »

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur la conservation des blés.*

Note de M. BALLAND.

« Dans son Ouvrage sur la conservation des grains, Duhamel du Monceau cite une expérience faite sur 94 pieds cubes de froment (environ 3^m³, 200) de la récolte de 1743, qui a été conservé par lui pendant plus de six ans, avec la seule précaution de l'éventer de temps à autre. Il ajoute :

» Nous fîmes moudre de ce grain pour en faire du pain et de la pâtisserie, qui se trouvèrent très bons; mais, pour être plus certain de la qualité de ce grain, nous le fîmes vendre au marché, ayant eu la précaution de recommander à celui qui était chargé de cette vente de ne le vendre que par petites parties aux boulangers de la ville, sans leur dire de quelle façon ce froment avait été conservé, pour éviter l'effet des préjugés. Ce grain fut vendu le plus cher du marché. Les boulangers qui en avaient acheté la première fois continuèrent à s'en fournir et, quand cette petite provision fut finie, ils avouèrent que ce froment produisait une très belle fleur, qu'il buvait beaucoup d'eau lorsqu'on le pétrissait et qu'il fournissait plus de pain que les autres grains du marché ⁽¹⁾.

» Parmentier rapporte, d'autre part, qu'en 1774, on fit goûter au roi et à la famille royale du pain fabriqué avec du blé de 221 ans, qui se trouvait dans la citadelle de Metz depuis 1523 ⁽²⁾.

» Ces exemples, que l'on pourrait multiplier, montrent que le blé se conserve longtemps avec ses qualités. Il ne paraît pas éprouver de modifications sensibles dans sa composition chimique; c'est du moins ce qui résulte d'expériences suivies sur des blés conservés depuis une dizaine d'années. Leur acidité, en particulier, comme on le voit par les exemples suivants, diffère peu de celui des blés nouveaux :

	Acidité pour 100.
Blé dur d'Algérie, récolte de 1885.....	0 ^{gr} ,038
» récolte de 1894.....	0,033

(1) *Traité de la conservation des grains et, en particulier, du froment*, par DUHAMEL DU MONCEAU, inspecteur de la Marine dans tous les ports et havres de France, p. 55-60; Paris, 1753.

(2) PARMENTIER, *Mémoire sur les avantages que le royaume peut retirer de ses grains*, p. 106; Paris, 1789.

	Acidité pour 100.
Blé dur des Indes, récolte de 1886.....	0,045
» récolte de 1894.....	0,038
Blé dur de Tunisie, récolte de 1889.....	0,038
» récolte de 1894.....	0,032
Blé roux d'Amérique, récolte de 1889...	0,055
» récolte de 1894...	0,044
Blé d'Armentières, récolte de 1890.....	0,049
» récolte de 1894.....	0,032
Blé d'Australie, récolte de 1887.....	0,049
» récolte de 1894.....	0,027
Blé de Bergues, récolte de 1887.....	0,049
» récolte de 1894.....	0,032
Blé de Bulgarie, récolte de 1887.....	0,050
» récolte de 1894.....	0,044
Blé de Champagne, récolte de 1889.....	0,055
» récolte de 1894.....	0,022
Blé de Soissons, récolte de 1890.....	0,049
» récolte de 1894.....	0,021
Blé de Vernon, récolte de 1890.....	0,055
» récolte de 1894.....	0,030
Tuzelle d'Oran, récolte de 1889.....	0,055
» récolte de 1894.....	0,027

» La faible acidité que l'on trouve dans les vieux blés, surtout dans les blés durs qui contiennent moins d'eau, présente un saisissant contraste avec l'acidité que l'on observe dans les anciennes farines. Dans les farines de mouture récente, l'acidité, en effet, prend de suite une marche ascendante, et la composition chimique se modifie plus ou moins rapidement suivant le taux de blutage (1) : une bonne conservation, dans les conditions ordinaires, reste limitée à quelques mois. Rien de semblable pour des blés bien récoltés.

» L'industrie offrant aujourd'hui, à des prix relativement peu élevés, des

(1) Au cours de ces transformations, la farine blanchit sensiblement, mais il peut arriver aussi, lorsqu'elle est très hydratée, qu'elle noircisse. Les farines sont alors alcalines et absolument impropres à l'alimentation. Ces colorations du milieu alcalin que l'on pourrait peut-être rapprocher de celles que M. Léon Boutroux a obtenues dans certains cas avec des extraits de son filtrés (*Comptes rendus* du 29 avril 1895), diffèrent des teintes grises qui se produisent en milieu acide dans les macérations de sons et auxquelles il m'a paru que l'on pouvait rattacher la nuance du pain bis.

moulins métalliques très portatifs, peu encombrants, faciles à diriger et pouvant être actionnés à bras d'hommes ou par des chevaux, il semble qu'en utilisant ces moulins dans les places de guerre, les camps retranchés et même dans les postes avancés de nos colonies ⁽¹⁾, on pourrait augmenter considérablement les approvisionnements de blés destinés aux armées de terre et de mer et diminuer d'autant les réserves en farines, ce qui permettrait d'en effectuer le renouvellement dans de meilleures conditions. »

ZOOLOGIE. — *Sur le dimorphisme sexuel des Nautilus*. Note de M. A. VAYS-
SIÈRE, présentée par M. Milne-Edwards.

« Nos connaissances sur les différences sexuelles extérieures des Céphalopodes offrent encore bien des lacunes.

» Ayant eu l'avantage, en 1887, d'examiner quelques *Nautilus macromphalus* Sow., et cette année un certain nombre de *N. Pompilius*, L., j'ai pensé qu'il serait intéressant de mettre en relief le dimorphisme sexuel extérieur constaté chez ces Mollusques.

» Lorsque l'on examine un certain nombre de coquilles de Nautilus, en ayant soin de tourner l'orifice en face de soi et le bord externe de celui-ci en haut, on constate que la forme de l'orifice de la coquille est assez variable. Tantôt l'ouverture est ovoïdo-conique, tantôt elle est elliptique, quelle que soit l'une des deux espèces que l'on considère.

» Si l'on observe ensuite, comme j'ai pu le faire, quel est le sexe de l'animal, on remarque que tous les individus à orifice de la coquille large et plus ou moins arrondi sont mâles, et que ceux qui occupent les coquilles à ouverture ovoïdo-conique, c'est-à-dire comprimée latéralement, sont des femelles.

» Entre ces deux formes d'ouverture, il existe bien quelques formes intermédiaires, mais elles se rapprochent généralement de celle qui est arrondie et se rapportent à des individus mâles jeunes, ou tout au moins dont l'organe copulateur n'est pas très développé. Ces différences, dans la forme de l'ouverture, tiennent au plus ou moins de grosseur du spadice qui, placé sur le côté droit du bulbe buccal, arrive à être aussi volumineux que lui et a besoin d'une place assez considérable pour pouvoir se loger

(1) On voit de ces moulins aux expositions de meunerie, qui occupent une surface d'un mètre carré, ne pèsent que 150^{kg} et produisent à l'heure 50^{kg} de farine panifiable.

même en rejetant le bulbe un peu sur la gauche. La présence de ces deux organes, placés côte à côte, donne ainsi à cette portion du corps une largeur presque aussi grande que celle de la région située au niveau des yeux.

» Chez la femelle rien de semblable ne se produit, tous les sommets des tentacules peuvent converger vers le même point sans aucune gêne, ce qui donne à l'ensemble une forme allongée conique.

» Le dernier tour de la coquille des Nautilus se trouve être, par conséquent, plus renflé chez les mâles, tandis que chez les femelles il est plus surbaissé et a une légère tendance à être caréné; ajoutons aussi que le bord marginal de la coquille est un peu plus ondulé chez les femelles que chez les mâles.

» L'aspect du capuchon varie également suivant le sexe; il faut toutefois faire abstraction des effets produits sur les tissus par les liquides conservateurs et surtout par l'état d'extension dans lequel se trouvait l'animal au moment où il a été plongé dans ces liquides. Si l'animal s'est fortement rétracté lorsqu'on l'a mis dans l'alcool, son capuchon, au lieu d'avoir une forme régulière, s'est plus ou moins contourné sur lui-même, et il est alors assez difficile de se rendre compte des différences sexuelles que cette partie du corps est susceptible de présenter.

» Chez le mâle le capuchon est plus large et à longueur égale, comme le dit fort justement Van der Hoeven, il a près de 2^{cm} de plus de largeur que celui des femelles; il s'ensuit de cette disposition que les bords latéraux de celui-ci cachent presque totalement les yeux et les tentacules chez les mâles, tandis que chez les femelles, le capuchon étant moins étendu transversalement, les yeux sont bien à découvert ainsi que la ou parfois les deux premières paires de tentacules. Ajoutons aussi que chez ces dernières les bords du capuchon sont plus sinueux et plus rentrants au niveau des yeux.

» Quant au manteau qui serait, d'après Van der Hoeven, plus court chez le mâle et qui laisserait presque à découvert les yeux, tandis que chez la femelle il remonterait plus haut, il ne m'a pas présenté ces différences chez les individus que j'ai observés. Si le manteau chez quelques-uns d'entre eux enveloppait moins la région pédieuse, cela m'a paru tenir exclusivement au mauvais état de la masse viscérale qui, pesant sur le fond du sac, retirait l'ensemble du revêtement palléal.

» Dans la présente Note je laisse de côté les caractères sexuels basés sur le nombre, la structure et la position des tentacules, ayant l'intention

de m'en occuper prochainement, et aussi ne voulant aujourd'hui qu'insister sur les caractères que l'on peut constater chez un individu sans avoir presque besoin de le retirer de sa coquille.

» Ces variations dans la forme du dernier tour de la coquille des *Nautilus macromphalus* et *pompilius* nous amènent naturellement à nous demander si ces indications ne pourraient pas être utilisées en Paléontologie.

» D'Orbigny, en poursuivant ses recherches sur les Ammonites, avait émis l'idée, en 1841, que les variations de grosseur de la coquille de ces Céphalopodes, observées chez la même espèce, parmi des individus ayant le même diamètre, pourraient être dues à des différences de sexe; pour lui c'étaient les femelles qui devaient posséder la coquille la plus renflée.

» Cette opinion a été adoptée par plusieurs naturalistes, parmi lesquels je citerai surtout P. Reynès. M. Douvillé paraît également se ranger à cette opinion.

» Le savant professeur de la Sorbonne, M. Munier-Chalmas, tout en admettant le dimorphisme sexuel des Ammonites, dont il fait des Céphalopodes dibranchiaux voisins des Spirules, n'adopte pas complètement la manière de voir de d'Orbigny. Aux différences de grosseur il ajoute la présence d'apophyses jugales chez les mâles, apophyses qui manqueraient chez les femelles. Dans une Note importante sur *la possibilité d'admettre un dimorphisme sexuel chez les Ammonites*, parue en décembre 1892 dans les *Comptes rendus des séances de la Société géologique de France*, il fait ressortir que des groupes d'Ammonites peuvent être considérés comme les mâles d'autres groupes qui seraient les femelles (ainsi les *OEcotraustes* seraient les mâles des *Oppelia*, les *Normannites* des *Cadomites*,).

» Sans suivre ce géologue dans l'étude des variations qu'il signale chez un grand nombre de types d'Ammonitidés, je ferai remarquer que, d'après mes observations sur les dix Nautilés conservés dans l'alcool et aussi d'après celles faites sur un très grand nombre de coquilles appartenant aux deux espèces les plus répandues, *N. pompilius* et *macromphalus*, les différences que l'on constate dans les dimensions de leur coquille, tout en étant bien appréciables, ne sont jamais bien considérables, et que ce serait, comme je l'ai déjà dit, la coquille des individus mâles qui, à diamètre égal, offrirait la grosseur la plus forte, contrairement à ce qui se présenterait, d'après les géologues, au sujet des Ammonites.

» Il y aurait quelque intérêt à poursuivre des recherches de ce genre dans le groupe des Nautilidés fossiles, pour voir s'il n'existe pas dans les coquilles de ces Céphalopodes des variations de taille assez constantes chez

les mêmes espèces à pouvoir rapprocher de celles que je viens de décrire chez les coquilles des Nautilés vivants. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur les variations de l'éclat apparent avec la distance et sur une loi de ces variations en fonction de l'intensité lumineuse.* Note de M. CHARLES HENRY.

« Pour l'œil considéré comme un appareil dioptrique, avec une pupille fixe et dans une atmosphère transparente, l'éclat doit rester constant quand la distance augmente, car, si l'intensité lumineuse varie en raison inverse du carré de la distance, la surface de l'image rétinienne varie dans le même rapport. Cependant j'ai constaté que l'éclat diminue quand la distance augmente, même dans des atmosphères que l'on peut considérer comme sensiblement transparentes. Le sens de cette relation exclut l'hypothèse d'une influence de la pupille car, ainsi que je l'ai précisé (*Comptes rendus*, 30 juillet 1894), la pupille se dilate quand l'image rétinienne diminue; il devrait donc y avoir, si la pupille avait une influence prépondérante, une augmentation d'éclat apparent quand la distance augmente. Il n'y a pas lieu d'invoquer davantage une influence de la grandeur de l'image rétinienne, car le phénomène persiste quand on diminue dans des rapports considérables la surface lumineuse la plus rapprochée et qu'on augmente de même la surface lumineuse la plus éloignée. Je n'ai pas eu à considérer la sensibilité moindre de la *fovea*, les images rétiniennes étant en général, dans ces expériences, supérieures à 0^{mm},4.

» Je démontre qu'on peut faire évanouir pour un temps plus ou moins long les sensations minima ou très faibles des divers ordres en exécutant des impulsions ou des puissances plus ou moins grandes; j'aurai l'occasion de revenir sur ces nombres qui expriment une sorte d'équivalence entre les travaux de l'élément sensitif et de l'élément moteur. Quand nous accommodons pour des distances de plus en plus grandes, notre cristallin diminue de courbure; d'après les idées de von Helmholtz, ce changement serait dû à une tension croissante de la zonule. Dans cette hypothèse d'un effort musculaire croissant quand la distance de la surface lumineuse augmente, on comprend, en généralisant les résultats que je viens de rappeler, la diminution de l'éclat apparent. Malheureusement les idées de von Helmholtz présentent des difficultés assez graves et c'est sans doute dans ces réflexes généraux d'origine centrale, qui accompagnent toute per-

ception, qu'il faut chercher l'explication de cette décroissance de l'éclat apparent avec la distance. En tout cas, si l'on regarde, à travers l'ouverture d'un obturateur trop rapide pour permettre la mise en jeu de l'accommodation et la formation d'un jugement sur la distance respective des sources, deux éclats apparemment identiques, mais, en réalité, différents, le phénomène de l'identité apparente des éclats devient incertain.

» Les méthodes photométriques que j'ai fondées sur la loi de déperdition lumineuse du sulfure de zinc phosphorescent permettent de constater très facilement la diminution des éclats faibles avec la distance. Je découpe en vingt rectangles égaux, correspondant aux vingt numéros d'ordre successifs de la sensation, le lavis lumineux dégradé présenté à l'Académie (14 novembre 1892). Les intensités varient de $0^{\text{bougie}}, 0001$ à $0^{\text{bougie}}, 001$ environ pour ces rectangles. Je cherche à quelle distance, étant donnés deux rectangles consécutifs, il convient, pour obtenir l'égalité d'éclat, selon le jugement concordant de deux observateurs, d'éloigner le plus lumineux du moins lumineux parallèlement à celui-ci, placé à des distances variant de $0^{\text{m}}, 20$ à $0^{\text{m}}, 30$. Pour les éclats forts, j'ai recouru à un bec Auer de $5^{\text{carcel}}, 6$, placé à $0^{\text{m}}, 41$ de l'œil, et dont j'égale l'éclat avec celui d'un autre bec Auer séparé du premier, dans la chambre noire, par un écran vertical : je cherche la distance à laquelle, suivant le jugement concordant de deux observateurs, il faut éloigner le premier bec Auer pour percevoir par rapport au deuxième une diminution d'éclat. Les expériences pour les éclats forts sont moins faciles que pour les éclats faibles.

» La distance moyenne dont il faut écarter chaque rectangle plus éclatant du rectangle d'éclat immédiatement inférieur afin de les ramener à l'égalité apparente est, pour les quatre rectangles les moins lumineux du lavis, d'environ $0^{\text{m}}, 20$; cette distance atteint en moyenne $0^{\text{m}}, 40$ pour les derniers rectangles, d'une intensité environ dix fois plus forte. D'autre part, j'ai constaté pour l'intensité émise par le bec Auer, c'est-à-dire pour une intensité 448 000 fois plus forte que celle du plus faible rectangle, que la distance à laquelle cette source perd une unité d'éclat est, en moyenne, un peu supérieure à 1^{m} .

» L'éclat objectif i_0 est le même que l'éclat subjectif i , quand l'objet est à une distance assez petite pour que, si on la diminue encore, l'éclat ne change pas. Les expériences qui viennent d'être relatées prouvent que, pour une source d'éclat i_0 , l'éclat subjectif i diminue d'une unité quand la distance x de l'objet augmente d'une certaine quantité constante d qui

grandit avec i_0 . On a

$$(1) \quad i_0 - i = \frac{x}{d}.$$

» Mais si l'on choisit convenablement les unités, c'est-à-dire si l'on appelle 1 la distance $d = 0,20$ et si l'on pose, pour l'éclat correspondant, $i_0 = 10$, on a, d'après l'expérience,

$$(2) \quad d = \log_{10} i_0.$$

» Reportant cette expression de d dans l'équation (1), il vient

$$(3) \quad i = i_0 - \frac{x}{\log i_0}.$$

» On voit que pour les grands éclats i diffère peu de i_0 , car il faut que x soit très grand pour que $\frac{x}{\log i_0}$ soit sensible. D'autre part, la loi (3) ne s'applique évidemment qu'entre certaines limites de distances, puisque pour $x = \infty$, i_0 étant toujours fini, i deviendrait négatif, ce qui est absurde. C'est d'ailleurs ce que prouve une expérience facile à répéter. Que l'on considère les deux lanternes d'une locomotive en marche et qui s'approche; lorsqu'elles sont encore à des distances de 2^{km} à 3^{km}, leur éclat apparent ne change point pendant un certain temps; ce n'est qu'à partir d'une certaine distance que, la locomotive se rapprochant toujours, on voit l'éclat des lanternes s'accroître. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Observations sismiques faites à Grenoble.*

Note de M. **KILIAN**, présentée par M. Fouqué.

« Le dimanche 14 avril 1895, les appareils sismographiques de la Faculté des Sciences de Grenoble ont enregistré une secousse sismique dans les conditions suivantes :

» A 10^h29^m20^s du soir (méridien de Paris) l'avertisseur Kilian et Paulin (1) se mit en marche et le déclenchement du chronomètre annexé à cet appareil eut lieu simultanément. Les tracés du sismographe Angot furent aussitôt examinés; ils portaient les traces d'une forte déviation nord-

(1) Voir *Comptes rendus*, 1^{er} mai et 5 novembre 1893, et *Annales de l'Enseignement supérieur de Grenoble*, t. VI, n° 2.

sud, et d'une plus faible est-ouest. Le lendemain les journaux apportèrent la nouvelle d'un tremblement de terre ayant été fortement ressenti en Autriche, et plus spécialement à Laibach, *dans cette même soirée du 14 avril.*

» Quoique les instruments sismométriques enregistreurs de la Faculté de Grenoble soient installés dans un local clos, à l'abri de toute perturbation accidentelle et que la coïncidence des indications données par l'avertisseur, le chronomètre et le sismographe Angot, soit *impossible à réaliser intentionnellement*, il nous a paru utile, sur les conseils de M. le professeur Fouqué, de soumettre nos instruments à des épreuves prouvant que les secousses enregistrées étaient bien dues à des mouvements du sol et non à des trépidations locales, dues, par exemple, au passage, dans le voisinage, de voitures lourdement chargées.

» Pendant le mois de mars, un cylindre à macadam avait, pendant quelques heures, fonctionné dans une rue contiguë à l'édifice où se trouvent nos appareils, sans amener dans leur fonctionnement aucune perturbation.

» Grâce à la complaisance de M. l'ingénieur des Ponts et Chaussées de la Brosse, nous pûmes répéter cette expérience le vendredi 14 juin.

» Les sismographes Angot et Kilian-Paulin sont établis dans le sous-sol de la Faculté des Sciences, sur des *fondations spéciales* construites sous la direction de notre prédécesseur Charles Lory. Ils sont donc en contre-bas de 2^m environ par rapport à la rue des Alpes où nous avons fait fonctionner le cylindre à macadam.

» La distance entre le pilier qui porte les appareils et la chaussée est d'environ 10^m. Pour apprécier l'ébranlement causé par la marche du cylindre, nous avons placé, à différents étages de la Faculté, des vases d'eau surveillés, pendant l'expérience, par des observateurs appartenant au personnel universitaire. Le poids du cylindre à macadam (à vapeur) que nous fîmes, à *cinq reprises différentes*, fonctionner dans la rue des Alpes et dans la rue Condillac, perpendiculaire à la précédente, est de 14500^{kg}.

» Les résultats ont été les suivants :

» *Sous-sol.* — *Aucune perturbation* ni pour l'appareil Angot, ni pour l'avertisseur Kilian et Paulin.

» Trépidations à *peine sensibles* sur les parties du sol environnant le pilier.

» *Rez-de-chaussée* (laboratoire de Chimie). — Trépidations un peu plus accentuées, notamment lorsque le cylindre marchait dans une direction perpendiculaire au mur extérieur.

» *Troisième étage* (laboratoire de Géologie). — Trépidations *accentuées* (la surface de l'eau oscille vivement dans les vases).

» On voit donc que les mouvements qui ont mis les sismographes en

marche le 14 avril ont dû dépasser notablement, en intensité, les trépidations superficielles occasionnées par le va-et-vient d'un cylindre de 14 500^{kg} dans la rue voisine de nos appareils.

» Ces derniers furent, du reste, affectés, le *samedi soir 18 mai*, d'une nouvelle secousse sismique, à 8^h 9^m du soir et ont enregistré, cette fois, outre une oscillation horizontale, un mouvement de *bas en haut* assez net. On sait que c'est à cette même date que se produisirent les *désastreux tremblements de terre de Florence*.

» Ce n'est pas la première fois que les sismographes de Grenoble enregistrent la trace de séismes lointains. M. Rebeur-Paschwitz a fait remarquer (*Petermann's Mittheil.*, n^{os} 1 et 2, 1895), en effet, que parmi les secousses que nous avons signalées se trouvent celles du tremblement de terre du Japon (22 mars 1894), de ceux de Serbie (8 avril 1893) et du Turkestan (5 novembre 1893).

» Ajoutons qu'un appareil semblable au nôtre est en construction à l'observatoire de Lyon et que, bientôt, la comparaison de ces deux stations permettra d'obtenir des résultats plus précis et plus intéressants sur la propagation des secousses. »

M. FOUQUÉ, à propos de la Note de M. Kilian, ajoute les remarques suivantes :

« Les effets curieux constatés par M. Kilian tiennent peut-être moins à la différence d'intensité des mouvements qu'à des différences dans leur nature même; les mouvements sismiques sont ondulatoires, les ébranlements produits par un rouleau à macadam sont au contraire irréguliers et saccadés. Les effets des premiers se superposent et s'ajoutent; il n'en est pas de même des seconds. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les gaz dissous au fond du lac de Genève.*

Note de MM. **ANDRÉ DELEBECQUE** et **ALEXANDRE LE ROYER**, présentée par M. Schloësing.

« Parmi les bouteilles destinées à récolter les échantillons d'eau au fond des mers ou des lacs, les unes (bouteilles de Mill, de Buchanan) ne sont pas construites pour résister à la pression; les autres (bouteilles du *Travailleur*, du *Vöringen*) ne peuvent y résister que par l'intermédiaire de

joints, de soupapes ou de robinets. La variation de pression atteignant, dans certains cas, 800 atmosphères, des fuites paraissent difficiles à éviter dans ces dernières.

» Dans ces conditions, si l'eau des profondeurs renfermait des gaz en quantité considérable, si la pression de ces gaz était du même ordre que celle de l'eau, nous n'aurions aucun moyen de nous en apercevoir; ces gaz s'échapperaient à mesure que la bouteille remonterait et que la pression diminuerait. Les observations, faites à bord du *Travailleur* et du *Vöringen* ont d'ailleurs donné des résultats contradictoires ⁽¹⁾.

» A la vérité, l'accumulation des gaz dans les profondeurs est invraisemblable pour bien des raisons qui ont été déjà exposées; cependant, une démonstration directe et précise nous a paru intéressante.

» A cet effet, nous avons combiné un appareil permettant de ramener l'eau des profondeurs dans des conditions d'isolement absolu. Cet appareil, très habilement construit par la Société genevoise de construction d'instruments de Physique, et essayé dans le laboratoire de Physique du Collège de Genève, consiste en une cuve en fer surmontée d'un cadre vertical en laiton. Dans ce cadre se trouve un anneau renfermant une éprouvette en verre de 200^{cc} de capacité et pouvant, à l'aide d'un levier, basculer en décrivant un angle de 180°. L'appareil, attaché à une corde, est descendu à la profondeur voulue, l'éprouvette pleine de mercure avec l'ouverture tournée vers le haut; on fait glisser le long de la corde un messenger de Rung qui vient frapper le levier et déterminer le renversement de l'anneau et de l'éprouvette. Celle-ci se vide des deux tiers environ; l'eau s'introduit à la place du mercure qui, tombant dans la cuve en fer, vient boucher l'ouverture de l'éprouvette à présent tournée vers le bas. Un ressort maintient l'éprouvette dans cette dernière position, et l'eau recueillie se trouve ainsi emprisonnée sur une véritable cuve à mercure. La pression de cette eau décroît à mesure que l'appareil remonte et atteint finalement la pression atmosphérique, diminuée de la petite colonne de mercure (environ 10^{cm}) restant dans le bas de l'éprouvette. Mais les gaz qui pourraient provenir de la décomposition s'accumulent nécessairement dans le haut de l'éprouvette.

» Nous nous sommes servis de cet appareil le 13 juin dernier, sur le lac de Genève, en face d'Ouchy. Nous l'avons descendu d'abord à la profondeur de 250^m, puis à celle de 290^m (la profondeur la plus grande du lac étant de 310^m). Nous avons ainsi recueilli de l'eau dont la pression *in situ* était environ de 24 et de 28 atmosphères, et dans cette double expérience nous n'avons constaté aucune trace de gaz au sommet de l'éprouvette, lorsque l'appareil est revenu à la surface. L'eau prise à 290^m, dont le vo-

(1) J. THOULET, *Océanographie statique*, p. 200 et 204.

lume était de 120^{cc} environ, a été conservée sur la cuve à mercure. Exposée d'abord au soleil, puis maintenue pendant une journée à une température d'environ 20°, elle a dégagé peu à peu des bulles de gaz dont le volume final, qui n'atteignait pas 1^{cc}, correspondait sensiblement à la différence de solubilité de l'air à 20° et à 5°, température des profondeurs du lac.

» De cette expérience, qui sera répétée sur d'autres lacs, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

» 1° La quantité de gaz dissous dans l'eau du lac de Genève (et, par une généralisation qui semble permise dans celle des autres lacs) est indépendante de la pression de cette eau; elle tend à être légèrement plus grande dans les profondeurs qu'à la surface, à cause de l'abaissement de la température;

» 2° L'analyse d'une eau rapportée des profondeurs par les bouteilles généralement employées donne bien, pour le lac de Genève tout au moins, la quantité de gaz qui y est réellement dissoute, à la condition toutefois que cette eau ait conservé à peu près sa température. Si le passage de la bouteille à travers les couches supérieures chaudes devait durer un certain temps, il serait utile de l'entourer d'une enveloppe protectrice destinée à maintenir la température constante.

» Dans une Communication ultérieure, nous donnerons la composition des gaz extraits de l'eau de différents lacs. »

MÉTÉOROLOGIE. — *Des effets des révolutions synodique et anomalistique de la Lune sur la distribution des pressions dans la saison d'hiver.* Note de M. A. POINCARÉ, présentée par M. Mascart.

« Dans mes Communications antérieures, j'ai fait remarquer que les effets des révolutions, diurne, synodique et anomalistique de la Lune devaient surtout être recherchés dans la distribution des pressions entre les méridiens de la zone de 10° à 30° de latitude.

» J'ai repris dans ce sens l'étude de l'année météorologique 1883, où l'amplitude de l'oscillation de la Lune en déclinaison est telle qu'il y a à peu près compensation entre les variations barométriques à 10° et à 30° dues à cette oscillation. Pour les éliminer, il a suffi d'établir la cote moyenne barométrique à midi 13 minutes de Paris de chaque secteur de 10° de longitude, en tenant compte de la longueur des parallèles.

» Je suis en mesure de faire connaître les résultats d'une première discussion de mes moyennes et de mes diagrammes pour l'hiver de 1883.

» Je limite cet hiver aux trois mois lunaires synodiques du 10 décembre 1882 au 8 janvier 1883, du 9 janvier au 6 février et du 7 février au 8 mars 1883.

» La courbe des moyennes mensuelles des 36 secteurs peut être considérée comme dépouillée des actions lunaires. Elle reproduit, avec les effets de la distribution des mers et des continents, les ondes, diurne et semi-diurne que le Soleil provoque en tous les points de la zone. Sauf distinctions de détail, c'est, en même temps que la courbe barométrique normale du pourtour de la zone à l'heure des observations simultanées, celle de chaque jour du mois en chaque point de la zone.

» Voici les minima et les maxima de la courbe du deuxième mois :

Secteurs comptés du méridien de Greenwich... }	3 et 4	6	8	12	16 à 19	23	25	31 et 32
Longitudes médianes.... }	midi 20 ^m et 1 ^h	3 ^h 40 ^m	5 ^h	7 ^h 40 ^m	10 ^h 20 ^m à min. 20 ^m	3 ^h	4 ^h 20 ^m	8 ^h 40 ^m et 9 ^h
Cotes barométriques en millimètres..... }	760,7	762,5	759,7	764,8	759,4	764,0	762,2	765,8

» La moyenne générale de ce mois de pleine saison est de 762^{mm},35, inférieure de 0^{mm},15 à la cote du secteur 1, comme le serait, en un point quelconque de la zone, la moyenne du jour moyen à la cote de midi 13 minutes du lieu.

» Aux deux autres mois, les cotes des secteurs 1 et 36, et les situations des minima et des maxima restent sensiblement les mêmes. La courbe du mois du solstice est relevée de 1^{mm} à 2^{mm} entre les secteurs 1 et 20, et abaissée entre les secteurs 30 et 36. Celle du troisième mois est, dans son ensemble, un peu plus basse que celle du deuxième.

» S'il n'y avait pas de cause perturbatrice, on aurait retrouvé à chaque midi 13 minutes de Paris la même courbe, lentement modifiée par le mouvement du Soleil en déclinaison.

» Mais il y a de très notables différences d'un jour à l'autre.

» Ainsi, au 8 janvier, veille de la NL (nouvelle lune), on trouve les cotes suivantes :

Secteurs.....,.	3	4	6	8	12	16	19	21	25	28	31	35
Cotes barométriques en millimètres..... }	764,3	763,3	764,3	761,1	766,8	757,2	762,3	762,0	765,3	760,7	764,3	758,2

» D'une façon générale, il y a en hiver :

» La veille ou le jour de la NL, suivant l'heure de la syzygie, grande

baisse sur les secteurs 34 à 3; deux affaissements caractérisés entre les secteurs 25 et 36;

» Au PQ, affaissements aux secteurs 2, 17 et 27;

» A PL, la courbe se rapproche de la normale, sauf vers le secteur 18, méridien de la Lune, où il y a affaissement, paraissant d'autant plus grand que, par sa déclinaison, la Lune se rapproche davantage de l'antipode du Soleil.

» Au DQ, affaissement vers les profils 4, 8, 14 et 24.

Envisageons maintenant les variations sur les divers secteurs suivant l'âge de la Lune, en commençant par le secteur moyen, c'est-à-dire par les moyennes quotidiennes de la zone.

» La courbe du deuxième mois s'écarte peu de l'horizontale. Il y a : au périgée, faible oscillation; au PQ, petit abaissement; à PL, relèvement qui, le lendemain, dépasse la moyenne de $0^{\text{mm}},95$; à l'apogée, chute et ressaut de $0^{\text{mm}},75$; au DQ, retour à la cote du PQ.

» La courbe du premier mois est surtout affectée par la montée du solstice et les grandes ondulations déjà constatées en avant et à la suite. La courbe du troisième mois est, sauf l'abaissement progressif des pressions, sensiblement conforme à celle du deuxième.

» Dans les trois mois, les plus grands abaissements, lesquels dépassent de beaucoup les mouvements des moyennes de la zone, ont lieu :

Sur les secteurs 1 et 3, aux jours de la Lune, 6, 12, 18, 24, 29 ou 30

» 6	» 2, 5 ou 6, 9, 13 ou 14, 20, 27
» 9	» 16, 19, 23
» 12	» 4, 14, 21
» 18	» 5, 11, 14, 20, 27
» 24	» 5, 11, 16, 24
» 30	» 1 ou 2, 14, 20 ou 21, 25 ou 26
» 36	» 5, 24, 29

» Ces résultats ont, sans doute, besoin d'être contrôlés. Mais ils suffisent, assurément, pour établir que le déplacement des points de rupture de la ceinture des calmes est sous la dépendance de la révolution diurne et de la révolution synodique. Ainsi, par exemple, au cas présent, la NL favorise l'arrivée des troubles sur l'Atlantique; la PL la favorise pour le Pacifique.

» Les effets des passages au périgée et à l'apogée varient beaucoup avec

la situation et la marche de la trace de la Lune; ils sont trop compliqués pour qu'on puisse tirer des conclusions fermes de l'examen de trois révolutions anomalistiques. Je résume, sous toute réserve, ce que je puis en déduire :

» *Périgée du 18 décembre 1882 (jour 8 de la Lune, déclinaison ascendante + 6°, 3'). — Sur 40° à 60° en avant et en arrière du méridien du passage, abaissement atteignant jusqu'à 5^{mm}; relèvement à peu près général sur le reste de la zone; persistance de l'abaissement pendant trois jours sur le méridien du passage;*

» *Les trois apogées (jours 21 à 17, déclinaison de — 3°, 3' à — 5°, 31', descendante). — Léger abaissement au méridien du passage de l'antipode de la Lune; sur les 40° à 80° en arrière, relèvement pouvant atteindre 5^{mm}; persistance de ce relèvement local pendant deux jours. »*

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Au sujet du traitement des morsures de serpents venimeux par le chlorure de chaux et par le sérum antivenimeux.*

Note de M. A. CALMETTE, présentée par M. Duclaux.

« Dans une Communication présentée à la dernière séance au sujet du mode d'action du chlorure de chaux sur le venin des serpents, MM. Philsalix et Bertrand me prêtent des théories que je n'ai jamais émises en aucun de mes Mémoires relatifs au même sujet.

» Ces expérimentateurs disent que j'attribue au chlorure de chaux le pouvoir de produire une *réaction vaccinale*. Ceci est inexact.

» J'ai observé à diverses reprises que des lapins auxquels on vient d'injecter, pendant plusieurs jours de suite, par voie sous-cutanée, 1^{cc} ou 2^{cc} d'une solution d'hypochlorite de chaux purifié (titrant environ 0^{lit}, 800 de chlore par 1000^{cc}) peuvent résister à l'inoculation d'une dose de venin mortelle en trois à quatre heures pour les témoins, et que le sérum de ces lapins qui ont résisté peut manifester, par son mélange *in vitro* avec le venin, des propriétés antitoxiques faibles, mais comparables à celles du sérum des animaux vaccinés.

» J'ai pris soin, en relatant ce fait, d'ajouter que le phénomène est dû *probablement à ce que le sérum contient encore un peu d'hypochlorite*, précisément pour bien indiquer que je ne l'attribuais point à une réaction vaccinale (*Annales de l'Institut Pasteur*, mai 1894, p. 286).

» D'autre part, mes contradicteurs, sans nier formellement l'utilité pratique des injections de chlorure de chaux pour détruire le venin, prétendent que ce corps n'est actif qu'à la condition d'être inoculé dans le trajet même de la morsure et non à son voisinage. Ils accusent, en outre, ces injections, de mortifier les tissus.

» J'ai constaté, au contraire, et plusieurs expérimentateurs ont constaté avec moi, que le chlorure de chaux empêche parfaitement l'envenimation lorsqu'on l'injecte *autour* du siège de l'inoculation venimeuse, dans la profondeur des tissus. Ces injections, effectuées avec la solution faible indiquée ci-dessus, ne produisent jamais d'escharres chez le lapin, le chien, l'âne, le cheval et l'homme. Elles en produisent quelquefois seulement chez le cobaye.

» Depuis que j'ai proposé de traiter les morsures de serpents venimeux par le chlorure de chaux, des expériences concluantes au sujet de leur efficacité ont été faites sur l'homme, particulièrement en Australie, par le professeur Halford, de Melbourne. Plusieurs cas parfaitement nets de guérison m'ont été communiqués, et je me réserve de les publier ultérieurement.

» En ce qui concerne l'application de la sérumthérapie aux morsures venimeuses, je dois dire que la méthode qui m'a permis d'obtenir mon sérum anti-venimeux n'a aucun rapport avec celle préconisée par MM. Phisalix et Bertrand. J'immunise mes grands animaux (chevaux et ânes) au moyen de venin de *cobra capel* mélangé de chlorure de chaux d'abord, puis avec le venin pur à doses croissantes, puis avec d'autres venins d'origines très diverses. Le sérum que j'obtiens actuellement, et dont j'expédie d'assez grandes quantités dans l'Inde, aux Antilles et en Australie, est actif au $\frac{1}{100000}$, c'est-à-dire qu'il suffit d'injecter à des lapins, préventivement, une quantité de sérum égale à $\frac{1}{100000}$ de leur poids pour leur permettre de supporter, une heure après, sans être malades, une dose de venin capable de tuer les témoins en trois ou quatre heures.

» On peut obtenir des effets thérapeutiques encore parfaitement nets avec ce sérum une heure et demie après l'inoculation d'une dose de venin mortelle en trois heures, à la condition d'en injecter environ 1^{re} par kilogramme d'animal.

» J'ajouterai enfin que ce sérum s'applique aux morsures de toutes les espèces de serpents venimeux les plus redoutées et les plus répandues dans l'ancien et le nouveau monde. »

M. FERNAND JONTEUX adresse la description d'un remède appliqué au Para contre la morsure des serpents venimeux.

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 24 JUIN 1895.

Blessures des vaisseaux sanguins, hémorrhagies, hémostase, par le D^r VERNEUIL, Membre de l'Institut, professeur de Clinique chirurgicale à la Faculté de Médecine de Paris, etc. Paris, G. Masson, 1895; 1 vol. in-8. (Présenté par M. Bouchard.)

Traité de Zoologie médicale et agricole, par M. A. RAILLIET, professeur d'Histoire naturelle à l'École vétérinaire d'Alfort. Paris, Asselin et Houzeau, 1895; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Chauveau.)

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. GASTON DARBOUX et JULES TANNERY. Juin 1895. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de l'Académie de Médecine. Séances des 11 et 18 juin 1895. Paris, G. Masson; 2 fasc. in-8°.

Revue clinique d'Andrologie et de Gynécologie. Rédacteur en chef : M. le D^r P. HAMONIC. Paris; 1 fasc. in-8°.

Société des Ingénieurs civils de France. Procès-verbal de la Séance du 7 juin 1895. Paris, Chaix; 1 broch. in-8°.

Report of the New-York meteorological Observatory of the Departement of public Parks, Central Parks, New-York city, for the year 1895. New-York, Martin, B. Brown, 1895; 1 vol. in-4°.

Das Konstantinow'sche meteorologische und magnetische Observatorium in Pawlowsk, bei St-Petersburg, von H. WILD. Saint-Petersbourg, 1895; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Mascart.)

Magnetische und meteorologische Beobachtungen und der K. K. Sternwarte zu Prag, im Jahre 1894. Prag, 1895; 1 br. in-4°.

FIN DU TOME CENT VINGTIÈME.